

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 109, № 3

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

- М. И. Грабарь. Об одном достаточном признаке изоморфизма динамических систем . . . . . 431
- И. И. Данилюк. О квазианалитических функциях многих переменных на четномерных многообразиях . . . . . 434
- О. С. Ивашев-Мусатов. О тригонометрических нуль-рядах . . . . . 438
- В. А. Ильин. Теорема о разложимости кусочно-гладкой функции в ряд по собственным функциям произвольной двумерной области . . . . . 442
- Л. И. Камынин. О задаче Коши для бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений . . . . . 446
- И. Н. Карцивадзе. О сингулярном интегральном операторе с разрывными коэффициентами . . . . . 450
- Б. М. Клосс. Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, принимающих значения из бикompактной группы . . . . . 453
- М. А. Красносельский. Об уравнении А. И. Некрасова из теории волн на поверхности тяжелой жидкости . . . . . 456
- Н. Н. Красовский. К теории второго метода А. М. Ляпунова исследования устойчивости движения . . . . . 460

#### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- Л. Н. Воробьев. Об определении перемещений точек деформируемых систем 465

#### АСТРОНОМИЯ

- М. Г. Каримов и В. И. Мороз. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионной линии солнечной короны  $\lambda 5303 \text{ \AA}$  посредством спектрометра на внезатменном коренографе . . . . . 469

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Э. Л. Бурштейн и Л. С. Соловьев. О дифракции конечного пучка электромагнитных волн на цилиндрическом препятствии . . . . . 473
- А. С. Горяинов. Диффракция плоской электромагнитной волны на проводящем цилиндре . . . . . 477

- А. М. Бонч-Бруевич. Экспериментальная проверка независимости скорости света от скорости движения источника излучения относительно наблюдателя . . . . . 48
- Л. К. Зарембо, В. А. Красильников и В. В. Шкловская-Корди. Об искажении формы ультразвуковой волны конечной амплитуды в жидкостях . . . . . 48
- Д. Н. Зубарев. Обобщение метода дополнительных переменных . . . . . 48
- В. Г. Зубов и М. М. Фирсова. Об упругих свойствах высокотемпературного  $\beta$ -кварца . . . . . 49
- А. Н. Матвеев. Движение электронов в циклических ускорителях как стохастический процесс . . . . . 49
- М. Г. Мещеряков, Б. С. Неганов, И. К. Взорев, В. П. Зрелов и А. Ф. Шабудин. Магнитный анализ реакций  $pp \rightarrow pp\pi^+(I)$ ,  $pp \rightarrow pp\pi^0 (II)$  и  $pp \rightarrow d\pi^+ (III)$  при энергии 660 Мэв . . . . . 49
- Б. А. Пятницкий. Спектры фосфоресценции некоторых ароматических кислот при температуре жидкого воздуха . . . . . 50
- В. Файнберг и Е. Фрадкин. Дисперсионное соотношение для ферми-частиц . . . . . 50

## БИОФИЗИКА

- К. Н. Буланова и А. В. Луизов. Влияние некоторых факторов на видимость проблесковых огней . . . . . 51
- Ю. Б. Кудряшов. О природе и характере накопления гемолитического фактора, появляющегося в печени крыс, облученных рентгеновскими лучами . . . . . 51

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. И. Бутузов, Е. Г. Понятовский и Г. П. Шаховской. Температура плавления цинка, кадмия, таллия и сурьмы при давлениях до 30 000 кГ/см<sup>2</sup> . . . . . 51
- М. Ю. Лещинский. Влияние водонасыщения на сопротивление разрыву затвердевших цементных растворов и бетонов . . . . . 52

## ХИМИЯ

- А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган и Л. И. Звездкина. Синтез высших жирных спиртов из СО и Н<sub>2</sub> . . . . . 52
- Е. В. Генкина, А. И. Финкельштейн и А. А. Артемьев. Молекулярные комплексы хлористого нитрозила . . . . . 52
- Я. Г. Горощенко. Двойные сульфаты титана с сульфатом аммония . . . . . 53
- В. Н. Зелмен и Г. Я. Ванга. 4-нитро-2-фенилиндандион-1,3 . . . . . 53
- Хр. Иванов. Синтез  $\alpha$ -фенил- $\beta$ ,  $\beta$  диарил- $\beta$ -[N, бензоил]-аминопропионовых кислот из N-бензоил-бензгидридилениминов и  $\alpha$ -хлормангний-фенилацетата натрия . . . . . 53
- В. И. Михеева, М. С. Селивохина и О. Н. Крюкова. О термическом разложении алюмогидрида лития . . . . . 54
- А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова. Алкилирование ферроцена . . . . . 54
- Г. М. Панченков, З. В. Грязнова и Л. Г. Гониченко. Превращения циклогексена на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе . . . . . 54
- Ал. А. Петров. О равновесных смесях пяти- и шестичленных цикленов . . . . . 54
- В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов. О реакциях водородного обмена 1-метилциклогексанола-1 с фосфорной кислотой . . . . . 55
- Е. С. Шепелева и П. И. Санин. Синтез и свойства некоторых эфиров хлоралкилфосфиновых и хлоралкилдитиофосфиновых кислот . . . . . 55

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р. З. Алимов. Об одной устойчивой форме свободной поверхности тонкого слоя нагреваемой жидкости . . . . . 55
- Дим. Владов. Гетерогенно-гомогенный механизм при каталитическом окислении аммиака . . . . . 56
- Ю. В. Грдина и Л. А. Елисеева. Об уравнениях кристаллизации . . . . . 56
- Д. П. Зосимович и Н. Е. Нечаева. Выделение цинка и водорода из кислых электролитов на катодах из никеля и кобальта . . . . . 56
- М. Ф. Нагиев, З. Г. Петрова и А. И. Султанова. Изучение кинетики гомогенного распада пропил- и бутилнитритов . . . . . 57
- А. С. Новиков и Ф. С. Толстухина. Вязкость бутадиев-стирольных полимеров в твердой фазе . . . . . 57
- А. Н. Праведников и С. С. Медведев. Исследование механизма  $\omega$ -полимеризации хлоропрена методом меченых атомов . . . . . 57
- Г. В. Самсонов и В. П. Латышева. Диффузия бора, углерода и азота в переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы . . . . . 58
- В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков. Влияние адсорбированного водорода на потенциал нулевого заряда некоторых металлов . . . . . 58



- В. Л. Барсуков и Л. И. Павленко. Распределение олова в гранитоидных породах . . . 589

## БИОХИМИЯ

- А. С. Коникова, М. Г. Крицман и О. П. Самарина. К характеристике процесса взаимодействия изолированных белков со своими структурными единицами . . . 593
- Б. Ф. Поглазов. Аденозинтрифосфатазная активность и двигательная реакция у растений . . . 597

## ГЕОЛОГИЯ

- В. А. Вахрушев. О растворении цирконов в изверженных горных породах . . . 601
- М. М. Веселовская. О древнейших карбонатных породах на Русской платформе (по данным глубокого бурения) . . . 604
- Г. А. Гладышева и В. П. Козлов. Характер органического вещества и битумов среднеюрских отложений Урало-Эмбенской области . . . 607
- В. Ф. Краев. Инженерно-геологические свойства лессовых пород правобережной части Нижнего Приднепровья в связи с условиями их формирования . . . 611
- О. А. Радченко и Л. С. Шешина. О первичном типе нефти в период формирования нефтяной залежи . . . 614

## МИНЕРАЛОГИЯ

- Е. И. Семенов, Э. М. Бонштетт-Куплетская, В. А. Молева и Н. Н. Слудская. Виноградовит — новый минерал . . . 617

## ГИСТОЛОГИЯ

- Л. Б. Левинсон и Р. А. Тохтамысова. Гистохимическое изучение развивающихся моторных клеток спинного мозга белой мыши . . . 621
- Н. А. Самошкина. О регенерации эпителиальной выстилки мозговых желудочков кроликов . . . 624

## ГЕНЕТИКА

- Н. Э. Зайковская. Влияние пыльца вторичного опыления на потомство свеклы . . . 627

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- А. М. Безбородов и В. Ф. Кондратьева. Образование каротиноидных пигментов дизентерийными палочками в культуре лейкоцитов . . . 631

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- Н. И. Якушкина. Влияние стимуляторов роста на фосфорный обмен у томатов . . . 635

## ЗООЛОГИЯ

- Г. Я. Бей-Биенко. О новых иранских саранчевых (Acrididae) древне-тропического происхождения . . . 639
- В. Д. Бурдак. Рост, половое созревание и особенности состава стада черноморского мерланга (*Odontogadus merlangus euxinus* (Nordmann)) . . . 642
- Д. В. Наумов. Новый тип строения гоносомы у гидроидов . . . 646
- Л. И. Смирнова. О фитопланктоне северо-западной части Тихого океана . . . 649

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Г. В. Лопашов. Механизмы формирования и происхождение сосудистой оболочки в глазах амфибий . . . 653
- О. Г. Строева. Экспериментальное исследование условий развития пигментного эпителия и сетчатки у млекопитающих . . . 657

## ФИЗИОЛОГИЯ

- И. П. Никитина. Изменения интероцептивных солевых рефлексов при дополнительном введении соли в организм . . . 661
- Н. А. Теленга. Повышение мюскариноза у свекловичного долгоносика при помощи гексахлорана . . . 665

## ЭМБРИОЛОГИЯ

- Ю. С. Бочаров. К вопросу о происхождении «светлых клеток» эпидермиса человека . . . 667
- М. Н. Грузова. Новые данные по развитию *Hydra vulgaris* (Pall.) . . . 670

# CONTENTS

MATHEMATICS	Pages
M. I. Grabar. On a sufficient test for isomorphism of dynamical systems . . . . .	431
I. I. Daniliuk. On quasianalytic functions of many variables upon manifolds of an even number of dimensions . . . . .	434
O. S. Ivashev-Musatov. On trigonometric null-series . . . . .	438
V. A. Ilyin. A theorem stating that a function having a finite number of smooth segments can be expanded into a series of characteristic functions within an arbitrary two-dimensional region . . . . .	442
L. I. Kamynin. On Cauchy's problem for an infinite system of ordinary differential equations . . . . .	446
I. N. Kartzivadze. On the singular integral operator with discontinuity coefficients . . . . .	450
B. M. Kloss. Limiting distributions of sums of independent random variables taking values from a bicomact group . . . . .	453
M. A. Krasnoselsky. On Nekrasov's equation in the theory of waves at the surface of a heavy fluid . . . . .	456
N. N. Krasovsky. On the theory of Lapunov's second method in studying the steadiness of motion . . . . .	460
<b>THEORY OF ELASTICITY</b>	
L. N. Vorobiey. On the determination of point displacements in strained systems . . . . .	465
<b>ASTRONOMY</b>	
M. G. Karimov and V. I. Moroz. A photoelectric record of the $\lambda$ 5303 Å emission line of solar corona by means of a spectrometer and a coronagraph in the absence of eclipse . . . . .	469
<b>MATHEMATICAL PHYSICS</b>	
E. L. Burstein and L. S. Soloviev. On the diffraction of a finite beam of electromagnetic waves upon a cylindrical obstacle . . . . .	473
A. S. Goryainov. Diffraction of a plane electromagnetic wave by a conducting cylinder . . . . .	477
<b>PHYSICS</b>	
A. M. Bonch-Bruevich. Experimental verification of the fact that the velocity of light is independent of the motion of the source relative to the observer . . . . .	481
L. K. Zarembo, V. A. Krassilnikov and V. V. Shklovskaya-Kordi. Distortion of an ultrasonic wave of finite amplitude in liquids . . . . .	485
D. N. Zubarev. A generalization of the method of auxiliary variables . . . . .	489
V. G. Zubov and M. M. Firsova. The elastic properties of high $\beta$ -quartz . . . . .	493
A. N. Matveyev. Motion of electrons in cyclic accelerators as a stochastic process . . . . .	495
M. G. Meshcheriakov, B. S. Neganov, I. K. Vzorov, V. P. Zrelov and A. F. Shabudin. Magnetic analysis of reactions $pp \rightarrow n\pi^+$ (I), $pp \rightarrow pp\pi^0$ (II) and $pp \rightarrow d\pi^+$ (III) at 660 Mev energy . . . . .	499
B. A. Piatnitsky. Phosphorescence spectra of some aromatic acids at liquid air temperature . . . . .	503
V. Fainberg and E. Fradkin. The dispersion relation for Fermi particles . . . . .	507
<b>BIOPHYSICS</b>	
K. N. Bulanova and A. V. Luizov. The influence of certain factors on the visibility of flashlights in navigation . . . . .	511
J. B. Kudriashov. On the origin and mode of accumulation of the haemolytic factor observed in the liver of X-rayed rats . . . . .	515
<b>TECHNICAL PHYSICS</b>	
V. P. Butuzov, E. G. Poniatovsky and G. P. Shakhovskoy. Melting temperature of zinc, cadmium, thallium and antimony at pressures of up to 30 000 kG/cm <sup>2</sup> . . . . .	519
M. Iu. Leshchinsky. The influence of saturation with water on the tensile strength of solidified cement mortar and concrete . . . . .	521
<b>CHEMISTRY</b>	
A. N. Bashkirov, Iu. B. Kagan and L. I. Zvezdkina. Preparation of higher aliphatic alcohols from CO and H <sub>2</sub> . . . . .	525
E. V. Genkina, A. I. Finkelstein and A. A. Artemiev. Molecular complexes of nitrosyl chloride . . . . .	528



	<i>Pages</i>
Ya. G. Goroshchenko. Double sulphates of titanium with ammonium sulphate . . .	332
V. N. Zelmen and G. J. Vanag. The 4-nitro-2-phenylindandione-1,3 . . .	335
Chr. Ivanov. The production of $\alpha$ -phenyl- $\beta$ , $\beta$ -diaryl- $\beta$ -[N-benzoyl]-aminopropionic acids from N-benzoyl-benzohydrylidenimines and $\alpha$ -chloromagnesium-phenylacetate of sodium . . .	537
V. I. Mikheyeva, M. S. Selivokhina and O. N. Kryukova. On a thermal decomposition of lithium-aluminium hydride . . .	541
A. N. Nesmejanov and N. S. Kochetkova. The alkylation of ferrocene . . .	543
G. M. Panchenkov, Z. V. Griaznova and L. G. Gonichenko. Cyclohexene transformations on an aluminium silicate catalyst enriched with deuterium . . .	546
Al. A. Petrov. On the equilibrium mixtures of five- and six-member cyclenes . .	549
V. N. Setkina and D. N. Kursanov. On the hydrogen exchange reactions of 1-methylcyclohexanol-1 with phosphoric acid . . .	552
E. S. Shepeleva and P. I. Sanin. The synthesis and properties of some esters of the chloralkylphosphonic and chloralkyldithiophosphonic acids . . .	555

## PHYSICAL CHEMISTRY

R. Z. Alimov. On a stable form of free surface in a thin layer of heated liquid . .	559
Dim. Vladov. The heterogeneous and homogeneous mechanism underlying a catalytic oxydation of ammonia . . .	561
Ju. V. Grdina and L. A. Elisseyeva. On crystallization equations . . .	565
D. P. Zosimovich and N. E. Nechaeva. The liberation of zinc and hydrogen from acid electrolytes on nickel and cobalt cathodes . . .	569
M. F. Nagiev, Z. G. Petrova and A. I. Sultanova. An investigation of the kinetics of a homogeneous decomposition of propyl nitrate and butyl nitrate . . .	573
A. S. Novikov and F. S. Tolstukhina. The viscosity of butadiene-styrene polymers in the solid phase . . .	576
A. N. Pravednikov and S. S. Medvedev. A study of the chloroprene $\omega$ -polymerization mechanism by means of labelled atoms . . .	579
G. V. Samsonov and V. P. Latysheva. The diffusion of boron, carbon and nitrogen into transition metals of the IV, V and VI group of the periodic system . .	582
V. L. Kheifets and B. S. Krasikov. The influence of adsorbed hydrogen on the null-charge potential of certain metals . . .	586

## GEOCHEMISTRY

V. L. Barsukov and L. I. Pavlenko. Tin distribution in granitoid rocks . . . . .	586
--	-----

## BIOCHEMISTRY

A. S. Konikova, M. G. Kritsman and O. P. Samarina. To the process of interaction between isolated proteins and their structural units . . . . .	593
B. F. Poglazov. Adenosinetriphosphatase activity and motility in plants . . . .	597

## GEOLOGY

V. A. Vakhrushev. On the dissolution of zircons in igneous rocks . . . . .	601
M. M. Veselovskaya. A contribution to the study of the oldest carbonaceous rocks of the Russian platform (according to data of deep-hole drilling) . . . . .	604
G. A. Gladyshev and V. P. Kozlov. The character of organic matter and bitumens from middle jurassic deposits of the Ural-Emba region . . . . .	607
V. F. Kraev. Geological-engineering properties of the loess-rocks from the right-bank part of the Lower Near-Dnieper region, and the conditions of their formation . . . . .	611
O. A. Radchenko and L. S. Sheshina. About the primary type of oil at the period of an oil field formation . . . . .	614

## MINERALOGY

E. I. Semenov, E. M. Bohnstedt-Kupletskaya, V. A. Moleva and N. N. Sludskaya. Vinogradovite — a new mineral . . . . .	617
---	-----

## HISTOLOGY

L. B. Levinson and R. A. Toktamysova. Histochemical investigation of developing motor cells of the spinal cord in the white mouse . . . . .	621
N. A. Samoshkina. On the regeneration of the ependyma lining of cerebral ventricles in rabbits . . . . .	624

## GENETICS

N. E. Zaikovskaya. The influence of secondary pollination pollen upon the progeny of beet . . . . .	627
	429

## MICROBIOLOGY

- A. M. Bezborodov and V. F. Kondratieva. The formation of carotinoid pigments by dysenteric bacilli in a leucocyte culture . . . . . 631

## PLANT PHYSIOLOGY

- N. I. Yakushkina. The influence of the growth substances on phosphorous metabolism in tomatoes . . . . . 635

## ZOOLOGY

- G. J. Bey-Bienko. On some new Iranian Acrididae of ancient tropical genesis 639  
 V. D. Burdak. Growth, sex-maturing and herd-characters of the Black sea Merlangus (Odontogadus merlangus euxinus Nordm.) . . . . . 642  
 D. V. Naumov. A new type of gonosome structure in hydroids . . . . . 646  
 L. I. Smirnova. The phytoplankton of the north-western part of the Pacific . . 649

## EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- G. V. Lopashov. Mechanisms of formation and origin of the choroid coat in the amphibian eye . . . . . 653  
 O. G. Stroyeva. Experimental investigation of the conditions determining the development of the pigment layer and the retina in mammals . . . . . 657

## PHYSIOLOGY

- I. P. Nikitina. Variation in interoceptive salt reflexes, accompanying additional salt supply to the organism . . . . . 661  
 N. A. Telenga. Intensification of muscardiosis in the Beet Pest Bothynoderes punctiventris Germ. with the aid of hexachlorine . . . . . 665

## EMBRYOLOGY

- Ju. S. Bocharov. On the genesis of «clear cells» of the human epidermis . . . . 667  
 M. N. Gruzova. New data concerning the development of Hydra vulgaris (Pall.) 670

## ПОПРАВКА

В моей статье «Поляризационный механизм сглаживания при электрохимической полировке», напечатанной в ДАН, т. 100, № 3 (1955), мною при корректировке допущены ошибки:

1. Формула (2) написана неверно. Должно быть:

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{M}{\rho n F} (i_1 - i_2),$$

где  $i_1$  и  $i_2$  — соответственно, разности плотностей тока на выступе и во впадине,  $M$  — молекулярный вес и т. д.

2. В формуле (5) в знаменателях дробей неверны знаки. Следует читать:

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{i_0 M}{\rho n F} \left[ \frac{1}{\delta_0 - H\mu} - \frac{1}{\delta_0 - H(\mu - 1)} \right]$$

После интегрирования и исключения величин высшей малости результат получим таким, каким он дан в работе.

С. Кричмар



М. И. ГРАБАРЬ

# ОБ ОДНОМ ДОСТАТОЧНОМ ПРИЗНАКЕ ИЗОМОРФИЗМА ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 22 III 1956)

В настоящей заметке используются обозначения и результаты моей заметки <sup>(1)</sup>.

Рассмотрим две динамические системы  $\{S_t\}$  и  $\{\tilde{S}_t\}$ , расположенные в компакте  $R$  и различающиеся только временем, причем изменение времени задается формулой

$$d\tau = F(S_t x) dt,$$

где  $F$  — положительная непрерывная вещественная функция точки  $x \in R$ . Пусть  $m$  — нормированная неразложимая и инвариантная для системы  $\{S_t\}$  мера. Тогда формула

$$d\tilde{m} = F dm$$

определяет аналогичную меру для системы  $\{\tilde{S}_t\}$ , если выполнено условие нормировки:

$$\int_R F(x) dm = 1. \quad (1)$$

I. Рассмотрим в комплексном пространстве  $L_m^2(R)$  однопараметрическую группу  $\{U_t\}$  унитарных операторов, определяемую динамической системой  $\{S_t\}$  по известной формуле

$$U_t f(x) = f(S_t x). \quad (2)$$

По теореме Стона

$$U_t = e^{iAt}, \quad (3)$$

где  $A$  — самосопряженный оператор в  $L_m^2(R)$  <sup>(2)</sup>.

Из (3) вытекает равенство

$$\frac{dU_t f}{dt} = iAU_t f \text{ для } f \in \Omega_A \quad (4)$$

$\Omega_A$  — область определения  $A$ ).

Рассмотрим далее функцию  $F^*(x) = F(x) - 1$ . В <sup>(1)</sup> исследовалось функциональное уравнение

$$\Phi(S_t x) = \Phi(x) + \int_0^t F^*(S_\theta x) d\theta, \quad (5)$$

где  $\Phi(x)$  — вещественная измеримая ( $m$ ) функция, причем равенство (5) должно выполняться при любом фиксированном  $t$  для почти всех в смысле меры  $m$   $x \in R$ . Будем предполагать в дальнейшем, что решение уравнения (5) ищется в классе  $L_m^2(R)$  и докажем следующую лемму:

Лемма. Уравнение (5) равносильно операторному уравнению

$$iA\Phi = F^*. \quad (6)$$

Доказательство. В силу (2) уравнение (5) равносильно операторному уравнению:

$$U_t \Phi = \Phi + \int_0^t U_\vartheta F^* d\vartheta, \quad (7)$$

где операторный интеграл понимается как обычный предел римановских сумм, что возможно в силу непрерывности функции  $U_t F^*$ .

(7) можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{dU_t \Phi}{dt} = U_t F^*.$$

В силу (4) имеем

$$iAU_t \Phi = U_t F^*.$$

Полагая  $t = 0$ , получаем (6), ч. т. д.

Можно показать, что в классе функций  $\Phi$ , ортогональных 1, решение уравнения (6) единственно и вещественно.

Для того чтобы сформулировать основной результат работы, рассмотрим функцию

$$\rho(t) = \int_R F^*(S_t x) \cdot F^*(x) dm. \quad (8)$$

В силу определения скалярного произведения в  $L_m^2(R)$  (8) можно записать в виде

$$\rho(t) = (U_t F^*, F^*). \quad (8')$$

Как известно (2), функция  $\rho(t)$  является положительно-определенной и потому допускает представление

$$\rho(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda t} d\omega(\lambda), \quad (9)$$

где  $\omega(\lambda)$  — вещественная неубывающая непрерывная слева функция ограниченного изменения на  $(-\infty, \infty)$ , однозначно определяемая функцией  $\rho(t)$  при условии, что  $\omega(-\infty) = 0$ .

Теорема 1. Если интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega(\lambda)}{\lambda^2} \quad (10)$$

сходится, то системы  $\{S_t\}$  и  $\{\tilde{S}_t\}$  изоморфны.

Доказательство. Рассмотрим спектральную функцию  $E(\lambda)$  оператора  $A$ , или, что то же самое, группы  $\{U_t\}$ . Из (8') и (9) следует, что  $\omega(\lambda) = (E(\lambda) F^*, F^*)$ . Поэтому сходимость интеграла (10) означает, что существует операторный интеграл  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE(\lambda) F^*}{\lambda}$ , причем  $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE(\lambda) F^*}{\lambda} = A^{-1} F^* (2)$ .

Положим

$$\Phi = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE(\lambda) F^*}{\lambda}. \quad (11)$$

Функция  $\Phi$  удовлетворяет уравнению (6) и ортогональна к 1. Изоморфизм систем  $\{S_t\}$  и  $\{\tilde{S}_t\}$  следует теперь из леммы и теоремы 1, доказанной в (1).



II. Предположим теперь, что система  $\{S_t\}$  имеет дискретный спектр. Запишем все отличные от нуля собственные частоты системы  $\{S_t\}$  в последовательность:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k, \dots$ . Пусть  $f_1, f_2, \dots, f_k, \dots$  — соответствующие ортогональные и нормированные собственные функции, принадлежащие в  $L_m^2(R)$  ортогональному дополнению пространства постоянных. Рассмотрим разложение  $F^*$  в ряд по этим функциям:

$$F^* = \sum_{k=1}^{\infty} a_k f_k.$$

Такое разложение возможно, ибо, в силу (1),  $F^*$  также ортогонально пространству постоянных. Доказанная выше теорема 1 позволяет сформулировать следующий достаточный критерий изоморфизма систем  $\{S_t\}, \{\tilde{S}_\tau\}$ .

**Теорема 2.** Пусть ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{|a_k|^2}{\lambda_k^2} \quad (12)$$

сходится. Положим

$$\Phi = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_k}{i\lambda_k} f_k. \quad (13)$$

Тогда преобразование

$$T(x) = S_{\Phi(x)} x \quad (14)$$

осуществляет изоморфизм систем  $\{S_t\}$  и  $\{\tilde{S}_\tau\}$ .

**Доказательство.** Заметим прежде всего, что  $E(\lambda)$  есть в данном случае функция скачков, так что

$$E(\lambda) F^* = \sum_{\lambda_k \leq \lambda} [E(\lambda_k + 0) - E(\lambda_k)] F^* = \sum_{\lambda_k \leq \lambda} a_k f_k$$

и, следовательно,

$$\omega(\lambda) = \sum_{\lambda_k \leq \lambda} [\omega(\lambda_k + 0) - \omega(\lambda_k)] = \sum_{\lambda_k \leq \lambda} |a_k|^2.$$

Таким образом, интеграл (10) переходит в ряд (12), а (11) — в (13), и системы  $\{S_t\}, \{\tilde{S}_\tau\}$  изоморфны. Тот факт, что изоморфизм осуществляется формулой (14), был установлен в (1).

Московский институт  
химического машиностроения

Поступило  
22 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. И. Грабарь, ДАН, 109, № 2 (1956). <sup>2</sup> Н. И. Ахиезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов, М.—Л., 1950.

И. И. ДАНИЛЮК

# О КВАЗИАНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ НА ЧЕТНОМЕРНЫХ МНОГООБРАЗИЯХ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 24 II 1956)

1. Рассмотрим  $n$  поверхностей  $R_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ , соотношения соседства которых по крайней мере дважды  $H$ -непрерывно дифференцируемы. Систему локальных параметров поверхности  $R_k$  будем обозначать буквами  $z_k = x_k^1 + ix_k^2$ . На каждой поверхности  $R_k$  рассмотрим тензор  $\alpha_i^j(z_k)$ , определяющий эллиптическую систему первого порядка на  $R_k$ , причем компоненты их предположим, для простоты,  $H$ -непрерывно дифференцируемыми <sup>(1)</sup>. Образует расслоенное многообразие  $R = R_1 \times \dots \times R_n$  — топологическое произведение исходной системы поверхностей — и на нем эллиптическую систему ковариантных дифференциальных уравнений первого порядка

$$\frac{\partial u^1}{\partial x_k^i} = \alpha_i^j \frac{\partial u^2}{\partial x_k^j}, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

(по  $k$  справа суммирования не производится).

Комплекснозначную функцию  $f = u^1 + iu^2$  будем называть квазианалитической по совокупности переменных, если  $u^1, u^2$  удовлетворяют (в смысле обобщенных решений) системе <sup>(1)</sup> и если  $f$ , исключая некоторые множества особых точек, непрерывна по совокупности всех переменных; каждую из функций  $u^1, u^2$  назовем поликвазигармонической.

Следующую локальную теорему существования квазианалитических функций можно рассматривать как доказательство совместности системы <sup>(k)</sup> (1), ее непротиворечивости, если  $\alpha_i^j$  самосопряжены.

**Теорема 1.** Пусть в некотором полицилиндре  $D$  задана аналитическая функция  $F(z_1, z_2, \dots, z_n) = \prod_{k=1}^n F_k(z_k)$   $n$  комплексных переменных  $z_1, z_2, \dots, z_n$ , причем  $|dF_k/dz_k| \neq 0$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ . Существует такая система гомеоморфизмов  $z_k = \sigma_k(\zeta_k)$  компонент  $D_k$  полицилиндра  $D$  на себя, что функция  $f = F[\sigma_1(\zeta_1), \dots, \sigma_n(\zeta_n)]$  будет квазианалитичной в  $D$ , соответствующей системе (1).

Доказательство этой теоремы, как и аналогичной теоремы в <sup>(1)</sup>, опирается на некоторое обобщение теоремы существования квазиконформного отображения плоских областей, а также на некоторые общие теоремы об ограниченных однолистных их отображениях. Заметим, кроме того, что функция  $F(z_1, \dots, z_n)$  может также претерпевать разрывы, так что мы получим квазианалитическую функцию многих переменных с наперед заданными особенностями, если подберем соответствующую аналитическую функцию. Если  $F = \sum_{k=1}^n F_k(z_k)$ , то ограничения на  $\alpha_i^j$  <sup>(k)</sup> отпадают.



2. Рассмотрим теперь множество  $A$  квазианалитических функций  $f$  на  $R$ , соответствующих системе (1) и удовлетворяющих следующим условиям:  
 а) существуют и не зависят от порядка дифференцирования  $n$ -е производные вида

$$\frac{\partial^n f(z_1, z_2, \dots, z_n)}{\partial x_1^{i_1} \partial x_2^{i_2} \dots \partial x_n^{i_n}}, \quad i_1, i_2, \dots, i_n = 1, 2;$$

для этого достаточно предположить их обобщенными по Соболеву;

б) интеграл

$$= \left(\frac{i}{2}\right)^n \iint_{R_n} d\tau_{z_n} \dots \iint_{R_1} \epsilon^{i_1 i_1} \epsilon^{i_2 i_2} \dots \epsilon^{i_n i_n} \frac{\partial f(z_1, \dots, z_n)}{\partial x_1^{i_1} \partial x_2^{i_2} \dots \partial x_n^{i_n}} \overline{\frac{\partial f(z_1, \dots, z_n)}{\partial x_1^{i_1} \partial x_2^{i_2} \dots \partial x_n^{i_n}}} d\tau_{z_1}$$

существует и не зависит от порядка интегрирования;

в) все функции  $f$  обращаются в нуль в некоторой фиксированной внутренней точке  $P_0$  многообразия  $R$  и, кроме того, никакая функция  $f$  не должна представляться в виде суммы функций, зависящих от меньшего, чем  $n$ , числа переменных.

В этих предположениях имеет место следующая теорема:

**Теорема 2. Интеграл**

$$(f, \bar{g}) = \left(\frac{i}{2}\right)^n \iint_{R_n} d\tau_{z_n} \dots \iint_{R_1} \epsilon^{i_1 i_1} \dots \epsilon^{i_n i_n} \frac{\partial f(z_1, \dots, z_n)}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}} \overline{\frac{\partial g(z_1, \dots, z_n)}{\partial x_1^{i_1} \dots \partial x_n^{i_n}}} d\tau_{z_1}, \quad (2)$$

представляемый любым двум функциям  $f, g \in A$ , удовлетворяет, в силу эллиптичности системы (1), всем требованиям, предъявляемым к понятию скалярного произведения в гильбертовом комплексном функциональном пространстве. Метризованное при помощи формулы (2) множество  $A$  является сепарабельным и полным в этой метрике, причем из сходимости некоторой последовательности  $\{f_n\}$  по норме следует равномерная ее сходимость внутри  $R$ , т. е. на любой части  $R_1, \bar{R}_1 \subset R$ . Если множество  $A$  линейно (для чего необходимо и достаточно, чтобы каждый тензор  $\alpha_i^{(k)}$  был самосопряженным), то мы получаем гильбертово пространство  $\mathcal{H}$  квазианалитических функций на  $R$ .

3. Рассмотрим этот последний случай. Пусть последовательность  $\{f_v(z_1, \dots, z_n)\}$  образует базис пространства  $\mathcal{H}$ .

**Теорема 3. Ряд**

$$K(z, \zeta) = K(z_1, \dots, z_n; \overline{\zeta_1, \dots, \zeta_n}) = \sum_v f_v(z_1, \dots, z_n) \overline{f_v(\zeta_1, \dots, \zeta_n)}$$

сходится равномерно внутри  $R$  и представляет при фиксированных  $\zeta_1, \dots, \zeta_n$  квазианалитическую функцию пространства  $\mathcal{H}$ . Для любой функции  $f \in \mathcal{H}$  справедливо тождество

$$f(\zeta_1, \dots, \zeta_n) = (f(z_1, \dots, z_n), \overline{K(z_1, \dots, z_n; \zeta_1, \dots, \zeta_n)}). \quad (3)$$

В предположении непустоты  $\mathcal{H}$  среди всех функций  $f \in \mathcal{H}$ , которые в заданной точке  $Q(\zeta_1, \dots, \zeta_n) \in R$  удовлетворяют нормировке  $f(Q) = 1$ , причем  $\zeta_k \neq z_k^0, k = 1, 2, \dots, n$ , и  $\|K\|^2 = K(\zeta, \zeta) > 0$ , функция

$$f_0(z_1, \dots, z_n; \zeta_1, \dots, \zeta_n) = \frac{K(z_1, \dots, z_n; \overline{\zeta_1, \dots, \zeta_n})}{K(\zeta_1, \dots, \zeta_n; \overline{\zeta_1, \dots, \zeta_n})}$$

имеет наименьшую норму.

Из этой теоремы, в частности, следует, что функция  $K(z, \bar{\zeta})$  не зависит от специального выбора базиса пространства  $\mathcal{H}$ . Применяя тождество (3) к тому случаю, когда функции  $f$  рассматриваются на топологическом произведении  $G_1 \times G_2 \times \dots \times G_n$ ,  $G_k \subset R_k$ , причем множества  $G_k + \Gamma_k$  (где  $\Gamma_k$  — кусочно-гладкие контуры, состоящие из конечного числа непересекающихся кривых) компактны на  $R_k$ , и перейдя от двойных интегралов к контурным, легко получить, при соответствующих предположениях, следующую формулу:

$$f(\zeta_1, \dots, \zeta_n) = \left(\frac{i}{2}\right)^n \int_{\Gamma_1} \int_{\Gamma_2} \dots \int_{\Gamma_n} d^{(k)}_{z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_k}} f(z_1, \dots, z_n) d^q_{z_{j_1} z_{j_2} \dots z_{j_q}} \overline{K(z, \bar{\zeta})}, \quad (4)$$

где

$$k + q = n, \quad i_s \neq j_r, \quad s = 1, 2, \dots, k, \quad r = 1, 2, \dots, q,$$

$$d^l_{z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_l}} = \frac{\partial^l}{\partial x_{i_1}^{s_1} \partial x_{i_2}^{s_2} \dots \partial x_{i_l}^{s_l}} dx_{i_1}^{s_1} dx_{i_2}^{s_2} \dots dx_{i_l}^{s_l}$$

(по  $i_1, i_2, \dots, i_l$  не суммируется), обобщающую классическую формулу Коши на рассматриваемый случай квазианалитических функций, если  $k = 0$ .

4. Переходя к рассмотрению действительных пространств поликвази-гармонических функций на  $R$ , мы должны различать случай четного и случай нечетного числа переменных  $z_k$ . Прежде всего определим тензоры  $\alpha_{i,j}^{(k)}$  условиями  $\alpha_{i,j}^{(k)} \alpha_j^r = \delta_i^r$  (по  $k$  не суммируется), где  $\delta_i^r$  — символ Кронекера, и обозначим  $a^{ij} = 1/2 (\tilde{a}^{ij} + \tilde{a}^{ji})$ ,  $\tilde{a}^{ij} = \epsilon^{s_1} \alpha_s^i$  (для штрихованных тензоров аналогично). Рассмотрим множество  $B$  поликвазигармонических функций на  $R$ , удовлетворяющих условиям а), в), определяющим множество  $A$ , потребовав, кроме того, конечности норм этих функций в метриках:

$$(u^1, v^1) = \frac{(-1)^{n_1}}{2^{2n_1}} \int_{R_n} d\sigma_{z_n} \dots \int_{R_1} d^{(1)}_{i_1 s_1} d^{(2)}_{i_2 s_2} \dots d^{(n)}_{i_n s_n} \frac{\partial^n u^1}{\partial x_{i_1}^{s_1} \dots \partial x_{i_n}^{s_n}} \frac{\partial^n v^1}{\partial x_{i_1}^{j_1} \dots \partial x_{i_n}^{j_n}} d\sigma_{z_n}$$

в случае  $n = 2n_1 + 1$  и

$$\begin{aligned} (u^1, v^1) = & \frac{(-1)^{n_1}}{2^n} \int_{R_n} d\sigma_{z_n} \dots \int_{R_1} \epsilon^{i_1 j_1} \dots \epsilon^{i_n j_n} \left[ \frac{\partial^n u^1}{\partial x_{i_1}^{s_1} \dots \partial x_{i_n}^{s_n}} \frac{\partial^n v^1}{\partial x_{i_1}^{j_1} \dots \partial x_{i_n}^{j_n}} + \right. \\ & + \alpha_{i_1}^{s_1} \alpha_{i_2}^{s_2} \dots \alpha_{i_{n-2}}^{s_{n-2}} \alpha_{i_{n-1}}^{s_{n-1}} \alpha_{j_1}^{r_1} \alpha_{j_2}^{r_2} \dots \alpha_{j_{n-1}}^{r_{n-1}} \times \\ & \times \left. \frac{\partial^n u^1}{\partial x_{i_1}^{s_1} \dots \partial x_{i_{n-1}}^{s_{n-1}} \partial x_n^{i_n}} \frac{\partial^n v^1}{\partial x_{i_1}^{r_1} \dots \partial x_{i_{n-1}}^{r_{n-1}} \partial x_n^{j_n}} \right] d\sigma_{z_n} \end{aligned}$$

в случае  $n = 2n_1$ .

Теорема 4. Если каждый тензор  $\alpha_i^{(k)}$  удовлетворяет условию эллиптичности, то метризованное при помощи соответствующей формулы множество  $B$  есть гильбертово, т. е. полное и сепарабельное пространство поликвазигармонических функций на  $R$ , причем, как и в теореме 2, из сходимости по норме вытекает равномерная сходимость внутри  $R$ . Для этого пространства применимы все построения и утверждения теоремы 3 в соответствующих терминах.

Построенные на основании этой теоремы билинейные формы рассматриваемых действительных пространств приводят к тождествам, аналогичным тождеству (3). Из них, аналогично формуле (4), могут быть получены,



и соответствующих предположениях, выражения этих функций по тем или иным граничным их значениям. Мы не выписываем явно этих формул. 5. В терминах построенных гильбертовых пространств могут быть сформулированы некоторые теоремы из теории представлений топологических групп. Предположим, что: а) совокупность точек поверхности  $R_k$  совпадает с множеством некоторой группы  $T_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ ; б) отображение произведения  $R_k \times R_k$  в  $R_k$ , осуществляемое при помощи функции  $z_k, \zeta_k) = z_k \zeta_k^{-1}$ ,  $z_k \in R_k$ ,  $\zeta_k \in R_k$ , достаточно гладко ((<sup>2</sup>), гл. III, IV; (<sup>3</sup>), VII). Рассмотрим топологическое произведение  $T = T_1 \times \dots \times T_n$  обозначим через  $\varphi_\sigma$  «левый сдвиг» в группе  $T$ , определяемый элементом  $\sigma \in T$ .

**Теорема 5.** Существует система тензоров  $\alpha_i^{(h)}(z_k)$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ ,  $R$ , инвариантных относительно группы левых сдвигов  $\{\varphi_\sigma\}$ ,  $\sigma \in T$ . Принадлежа каждому элементу  $\rho \in T$  оператор  $g(\rho)$ , определенный формулой

$$g(\rho) = \|g_{\mu\nu}(\rho)\| = (f_\mu^\rho(z), f_\nu(z)), \quad f_\mu^\rho(z) \equiv f_\nu(\varphi_\rho z),$$

в пространстве  $\mathcal{H}$ , получаем непрерывное унитарное представление группы  $T$ .

Эта теорема приобретает значение лишь в связи со следующей теоремой, выясняющей структуру пространства  $\mathcal{H}$  в зависимости от топологических свойств поверхностей  $R_k$  и метрических мощностей их «идеальных» границ.

**Теорема 6.** Если поверхность  $R_k$  замкнута и род ее равен  $p$ , то размерность  $q$  пространства  $\mathcal{H}_k$  (<sup>1</sup>) равна  $p$ . В случае открытой поверхности  $R_k$  размерность пространства  $\mathcal{H}_k$  бесконечна, если род  $R_k$  бесконечен. Если же  $p$  конечно, то либо  $p = q$ , либо  $q$  бесконечно, причем для того, чтобы имел место первый случай, необходимо и достаточно, чтобы азигармоническая мера (<sup>4</sup>) границы  $R_k$  была равна нулю. Размерность пространства  $\mathcal{H}$  равна произведению размерностей пространств  $\mathcal{H}_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$ .

Первое утверждение теоремы есть обобщение на квазианалитический случай классической теоремы о том, что на замкнутой римановой поверхности рода  $p$  существует ровно  $p$  линейно независимых абелевых интегралов первого рода. Остальные утверждения о  $\mathcal{H}_k$  тоже обобщают аналогичные утверждения для аналитических ковариант на открытых римановых поверхностях ((<sup>5</sup>), гл. X). Учитывая типы двухпараметрических групп (<sup>6</sup>), отсюда легко получить те группы  $T$ , для которых пространство  $\mathcal{H}$  не вырождается. Для того же, чтобы получить действительные представления группы  $T$ , можно воспользоваться в предыдущем действительными пространствами квазиазигармонических функций на  $R$ .

Львовский государственный университет  
им. Ив. Франко

Поступило  
23 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Данилюк, ДАН, 105, № 1 (1955). <sup>2</sup> Клод Шевале, Теория групп, М., ИЛ, 1954. <sup>3</sup> Л. С. Понтрягин, Непрерывные группы, М., 1954. <sup>4</sup> И. И. Данилюк, Доповіді та повідомлення Львовск. гос. унів., в. 6, ч. II (1956). <sup>5</sup> Р. Неллиа, Униформизация, ИЛ, 1955. <sup>6</sup> E. Cartan, La théorie des groupes finis continus et l'Analysis situs, Mémoires des sciences mathématiques, 42, Paris, 1930; русск. пер. см. сборн. Э. Картан, Геометрия групп Ли и симметрические пространства, 1949.

О. С. ИВАШЕВ-МУСАТОВ

# О ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ НУЛЬ-РЯДАХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 15 III 1956)

Как известно, тригонометрическим нуль-рядом называется такой ряд

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \alpha_n e^{inx}, \quad (1)$$

не все коэффициенты которого равны нулю, который сходится к нулю почти всюду.

Впервые такие ряды были открыты Д. Е. Меньшовым <sup>(1)</sup>. Метод построения таких рядов, предложенный Д. Е. Меньшовым, заключается в следующем. Сначала строится монотонно неубывающая непрерывная на отрезке  $[0, 2\pi]$  функция  $F(x)$ , постоянная на смежных интервалах некоторого совершенного множества меры нуль. При помощи нее строится функция

$$\mathcal{F}(x) = \begin{cases} \dot{F}(2x) & x \in [0, \pi], \\ F(4\pi - 2x), & x \in [\pi, 2\pi]. \end{cases}$$

Очевидно, что функция  $\mathcal{F}(x)$  постоянная на смежных интервалах (обозначим через  $E$  их сумму) некоторого совершенного множества меры нуль, а ее коэффициенты Фурье — Стильтьеса

$$c_n = \int_0^{2\pi} e^{-inx} d\mathcal{F}(x) = O\left(\int_0^{2\pi} e^{-i\frac{n}{2}x} dF(x)\right). \quad (2)$$

Как следствие из теоремы Римана о суммировании <sup>(2)</sup> оказывается, что тригонометрический ряд  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{inx}$  сходится к нулю на множестве  $E$ , т. е. является тригонометрическим нуль-рядом, если  $c_n \rightarrow 0$ . Из общих теорем о тригонометрических рядах очевидно <sup>(2)</sup>, что

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} |\alpha_n|^2 = \infty.$$

Но с какой скоростью расходится этот ряд? Из теоремы Д. Е. Меньшова <sup>(1)</sup> следует, что коэффициенты тригонометрических нуль-рядов могут иметь порядок  $O\left(\frac{1}{\sqrt{\ln |n|}}\right)$ . После исследований <sup>(3-6)</sup>, посвященных этому вопросу, Салему <sup>(7)</sup> удалось показать, что существуют тригонометрические нуль-ряды, коэффициенты которых имеют порядок  $O\left(\frac{r(|n|)}{\sqrt{|n|}}\right)$ , где  $r(x)$  — любая монотонно и неограниченно возрастающая функция. Несколько изменив конструкцию, осуществленную мною в заметке <sup>(8)</sup>, удалось,



известном смысле, решить полностью вопрос о возможном порядке алости коэффициентов тригонометрических нуль-рядов. Именно, имеет есто следующая теорема.

Теорема 1. Для любой положительной монотонно невозрастающей непрерывной функции  $\chi(y)$ , заданной на полупрямой  $y \geq 0$  и обладающей свойствами:

- 1)  $\psi(y) = \int_0^y \chi^2(\eta) d\eta \rightarrow \infty$  при  $y \rightarrow \infty$ ;
- 2)  $y\chi^2(y) \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow \infty$ ;
- 3)  $y^{1+\varepsilon}\chi^2(y) \rightarrow \infty$  при  $y \rightarrow \infty$  для любого  $\varepsilon > 0$ ;
- 4) существует такое  $m > 1/2$ , что  $y^m\chi(y)$  растет монотонно,

можно построить тригонометрический нуль-ряд  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \alpha_n e^{inx}$  такой, что

$$\alpha_n = o(\chi(|n|)).$$

Для доказательства этой теоремы, очевидно, достаточно, следуя методу И. Е. Меньшова, показать справедливость следующего предложения.

Основная лемма. На отрезке  $[0, 2\pi]$  существует такая непрерывная монотонно неубывающая функция  $F(x)$ , постоянная на смежных интервалах некоторого совершенного множества меры нуль, преобразование Бурье — Стильтьеса которой

$$\int_0^{2\pi} e^{-iyx} dF(x) = o(\chi(|y|)).$$

Для построения функции  $F(x)$  введем ряд вспомогательных функций. Положим

$$\chi_1(y) = \frac{\chi(y)}{\sqrt{\psi(y) + 1}}.$$

Легко видеть, что эта функция обладает свойствами 1) — 4), перечисленными в теореме 1. Так как функция

$$\psi_1(y) = \int_0^y \chi_1^2(\eta) d\eta = \ln[\psi(y) + 1]$$

монотонно возрастает от 0 до бесконечности и дифференцируема, то она имеет обратную, дифференцируемую и монотонно возрастающую функцию  $\bar{\psi}_1(x)$ , определенную для  $x \geq 0$ . Положим

$$f(x) = \int_0^x \bar{\psi}_1(\xi) d\xi.$$

Обозначим через  $u(x)$   $2\pi$ -периодическую функцию, имеющую  $r = E(m) + 2$  непрерывных производных, где  $m$  взято из свойства 4) для функции  $\chi_1(y)$ , определив ее на отрезке  $[-\pi, \pi]$  равенствами:

$$u(x) = \begin{cases} \frac{(2r+1)!!}{2r!!} \int_0^{\frac{10}{\pi}x} (1-\xi^2)^r d\xi, & x \in \left[0, \frac{\pi}{10}\right], \\ 1, & x \in \left(\frac{\pi}{10}, \frac{\pi}{2}\right], \\ u(\pi - x), & x \in \left(\frac{\pi}{2}, \pi\right], \\ -u(-x), & x \in [-\pi, 0). \end{cases}$$

Эта функция разлагается в равномерно сходящийся ряд Фурье по синусам, причём коэффициенты  $b_k$  этого ряда таковы, что при любом  $\nu \leq m - 1/2$  ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} k^{\nu} |b_k| < A < +\infty.$$

Выберем теперь последовательность чисел

$$1 < c_1 < d_1 = c_1 + 2\pi < c_2 < d_2 < \dots < c_s < d_s < c_{s+1} < d_{s+1} < \dots, \quad (3)$$

удовлетворяющих условиям:

$$\alpha_1) f'(c_1) > \pi;$$

$$\alpha_2) \sqrt[3]{c_s} > 4^s f'(d_{s-1});$$

$$\alpha_3) \sqrt[3]{f'(c_s)} > 1000 \sqrt[3]{r} 4^s f'(d_{s-1})$$

и еще условию  $\alpha_4$ ), о котором подробно будет сказано при построении последовательности функций  $v_i(x)$ , конструируемой на отрезке  $[0, 2\pi]$  следующим индуктивным процессом:

$$v_1(x) = 1 + u[f(c_1 + x) + \gamma_{11}],$$

где  $c_1$  и  $\gamma_{11}$  подобраны так, что  $\frac{f(d_1) - f(c_1) + \pi}{2\pi}$  и  $\frac{f(c_1) + \gamma_{11} + 0,1\pi}{2\pi}$  суть целые числа. После того как  $v_{i-1}(x)$  построена, строят  $v_i(x)$ . Для этого нумеруются слева направо все интервалы  $(a_{i-1,k}, b_{i-1,k})$ , на которых  $v_{i-1}(x) \neq 0$ , и определяют

$$v_i(x) = \begin{cases} 0 & x \in [0, 2\pi] \setminus \bigcup_k (a_{i-1,k}, b_{i-1,k}), \\ 1 + u[f(c_i + \delta_{i,k} + x) + \gamma_{i,k}], & x \in (a_{i-1,k}, b_{i-1,k}), \end{cases}$$

где  $c_i$ ,  $\gamma_{i,k}$  и  $\delta_{i,k} > \delta_{i,k-1}$  ( $\delta_{i,0} = 0$ ) подобраны так, что  $\frac{f(c_i + \delta_{i,k} + b_{i-1,k}) - f(c_i + \delta_{i,k} + a_{i-1,k}) + \pi}{2\pi}$  и  $\frac{f(c_i + \delta_{i,k} + a_{i-1,k}) + \gamma_{i,k} + 0,1\pi}{2\pi}$

суть целые числа. Для последнего (самого правого) из интервалов  $(a_{i-1,k}, b_{i-1,k})$  полагаем  $c_i + \delta_{i,k} + b_{i-1,k} = d_i$ . Легко видеть, что условия  $\alpha_2$ ) и  $\alpha_3$ ) суть условия достаточно быстрого роста последовательности (3) и совместны как между собой, так и с условиями  $\alpha_1$ ) и  $\alpha_4$ ). Рассмотрим на отрезке  $[0, 2\pi]$  последовательность функций

$$Q_l(x) = \prod_{i=1}^l v_i(x), \quad F_l(x) = \int_0^x Q_l(\xi) d\xi.$$

Функции  $F_l(x)$  дифференцируемые, монотонно неубывающие. Довольно просто показывается, что они сходятся равномерно на отрезке  $[0, 2\pi]$  к некоторой непрерывной функции  $F(x)$ , монотонно неубывающей на этом отрезке и постоянной на смежных интервалах некоторого совершенного множества меры нуль. Преобразования Фурье — Стильтьеса этой функции имеют порядок  $o(\chi(|y|))$ :

$$\int_0^{2\pi} e^{-iyx} dF(x) = o(\chi(|y|)),$$

установление чего составляет главную часть всего доказательства основной леммы.



Простым следствием из основной леммы является также теорема о преобразовании Фурье — Стильтьеса непрерывной, монотонной и сингулярной функции, заданной на всей прямой  $-\infty < x < +\infty$ . Как известно, интеграл квадрата модуля этого преобразования расходится.

Имеет место следующая теорема о том, что этот интеграл может сходиться в некотором смысле как угодно медленно.

**Теорема 2.** На всей прямой  $-\infty < x < +\infty$  существует такая монотонно неубывающая функция  $\mathcal{F}(x)$ ,  $\mathcal{F}(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow -\infty$  и  $\mathcal{F}(x) \rightarrow 1$  при  $x \rightarrow +\infty$ , постоянная на смежных интервалах некоторого совершенного множества меры нуль и не сводящаяся к тождественной постоянной вне любого отрезка, что ее преобразование Фурье — Стильтьеса

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iyx} d\mathcal{F}(x) = o(\chi(|y|)),$$

где  $\chi(y)$  есть функция из теоремы 1.

Для доказательства теоремы возьмем числовой ряд с положительными членами  $a_n$ , сходящийся к единице. Обозначим  $b_{-k} = a_{2k}$ ,  $b_{k+1} = a_{2k+1}$ ,  $\sigma_s = 0, 1, 2, \dots, \sigma_s = \sum_{k=-\infty}^{s-1} b_k$  и определим функцию

$$\mathcal{F}(x) = \frac{b_s}{F(2\pi)} F(x - 2\pi(s-1)) + \sigma_s, \quad x \in [2\pi(s-1), 2\pi s],$$

где  $F(x)$  — функция, построенная в основной лемме. Действительно,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iyx} d\mathcal{F}(x) &= \sum_{s=-\infty}^{+\infty} \frac{b_s}{F(2\pi)} \int_{2\pi(s-1)}^{2\pi s} e^{-iyx} dF(x - 2\pi(s-1)) = \\ &= \sum_{s=-\infty}^{+\infty} b_s o(\chi(|y|)) = o(\chi(|y|)). \end{aligned}$$

Остальное очевидно.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Е. Меньшов, С. Р., 163, 433 (1916). <sup>2</sup> А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, М.—Л., 1939. <sup>3</sup> J. E. Littlewood, Quart. J. Math., 7, 219 (1936). <sup>4</sup> N. Wiener, A. Wintner, Am. J. Math., 60, 513 (1938). <sup>5</sup> N. Wiener, Wintner, J. Math. and Phys., 17, 233 (1938). <sup>6</sup> A. C. Schaeffer, Am. J. Math., 60, 934 (1939). <sup>7</sup> R. Salem, J. Math. and Phys., 21, 69 (1942). <sup>8</sup> О. С. Ивашев-Мусатов, ДАН, 82, 9 (1952).

В. А. ИЛЬИН

# ТЕОРЕМА О РАЗЛОЖИМОСТИ КУСОЧНО-ГЛАДКОЙ ФУНКЦИИ В РЯД ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ДВУМЕРНОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 21 II 1956)

Пусть  $\{u_i(P)\}$  — система собственных функций, а  $\{\lambda_i\}$  — система собственных чисел уравнения  $\Delta u + \lambda u = 0$  в произвольной двумерной области  $g$  с однородным краевым условием любого из трех родов.

Главной целью работы является доказательство теоремы о разложении произвольной кусочно-гладкой функции двух переменных  $f(Q)$  удовлетворяющей соответствующему краевому условию, в ряд по собственным функциям.

Кусочно-гладкой мы называем кусочно-непрерывную функцию, обладающую кусочно-непрерывными первыми и вторыми производными. Подчеркнем, что под кусочно-непрерывной функцией двух переменных мы понимаем такую функцию  $f(Q)$ , которая непрерывна всюду в области  $g$ , за исключением конечного числа достаточно гладких контуров расположенных внутри области  $g$ ; на указанных контурах  $f(Q)$  имеет разрывы непрерывности 1-го рода, т. е. существуют «внешние» и «внутренние» предельные значения.

Наряду с основной теоремой в работе получен ряд других результатов и, между прочим, предложен простой вывод известных асимптотических формул, полученных Б. М. Левитаном <sup>(1)</sup>.

1. Упомянутые выше исследования Б. М. Левитана <sup>(1)</sup> о суммировании разложений по собственным функциям при помощи средних Рисса базируются на следующих асимптотических формулах (мы в качестве примера рассматриваем двумерный случай):

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} < \mu} u_i(P) \cdot u_i(Q) = \frac{\mu}{2\pi} \frac{J_1(\mu r)}{r} + O(\mu), \quad (1)$$

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} < \mu} u_i(P) \cdot u_i(Q) \left(1 - \frac{\lambda_i}{\mu^2}\right)^s = \frac{2^s \mu^{1-s}}{2\pi} \frac{J_{1+s}(\mu r)}{r^{1+s}} + O(\mu^{1-s}). \quad (2)$$

Формула (2) является более общей и справедлива при  $s \leq 2$ ; при  $s \geq 2$  порядок  $O$ -членов в правой части (2) равен  $O(1/\mu)$ .

Здесь мы укажем простой вывод формул (1) и (2), свободный от предположений обобщенного гармонического анализа, свойств преобразования Бохнера — Стильтьеса и других громоздких вспомогательных утверждений.

Правда, при этом мы получим несколько завышенный порядок  $O$ -членов в правых частях формул (1) и (2), а именно: порядок  $O$ -членов в формуле (1) будет  $O(\mu^{1+\delta})$ , а в формуле (2)  $O(\mu^{1-s+\delta})$  (здесь  $\delta$  — сколь угодно малое положительное число). Ввиду того, что  $\delta$  сколь угодно мало, устанавливаемые формулы дают возможность форму



получать те же результаты о суммируемости, что и в работе Б. М. Ле-  
гана (1).

В качестве примера установим формулу:

$$\sum_{V\sqrt{\lambda_i} < \mu} u_i(P) \cdot u_i(Q) = \frac{\mu}{2\pi} \frac{J_1(\mu r)}{r} + O(\mu^{1+\delta}). \quad (3)$$

Прежде всего докажем предварительную асимптотическую формулу:

$$\sum_{\mu-1 \leq V\sqrt{\lambda_i} \leq \mu} |u_i(P) \cdot u_i(Q)| = O(\mu). \quad (4)$$

С этой целью рассмотрим функцию

$$v_{PQ}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mu-1}^{\mu} \nu J_0(\nu r) d\nu \quad \text{при } \frac{R}{2} \leq r < R; \quad \bar{v}(r_{PQ}) = 0 \text{ для других } r. \quad (5)$$

Здесь  $P$  — внутренняя точка области  $g$ , минимум расстояния которой от границы превосходит  $R$ , а  $Q$  — любая точка области  $g$ .

Коэффициент Фурье  $\bar{v}_i$  вычисляем непосредственным интегрированием, применяя теорему о среднем значении (2):

$$\bar{v}_i = u_i(P) \int_{\mu-1}^{\mu} \nu \left( \int_{R/2}^R J_0(\nu r) J_0(r V\sqrt{\lambda_i}) r dr \right) d\nu. \quad (6)$$

Нас интересуют только такие номера  $i$ , для которых  $\mu-1 \leq V\sqrt{\lambda_i} \leq \mu$ . Пользуясь асимптотической формулой для функций Бесселя, мы без труда придаем коэффициенту Фурье вид:

$$\bar{v}_i = C_i u_i(P) + u_i(P) O(1/\mu). \quad (7)$$

Здесь  $C_i$  — постоянная, удовлетворяющая требованию  $C_i > R/3\pi$ .

Исходя из формулы (7) и неравенства Бесселя

$$\sum \bar{v}_i^2 \leq 2\pi \int_{R/2}^R \bar{v}^2(r) r dr = O(\mu), \quad (8)$$

элементарным образом устанавливаем оценку

$$\sum_{\mu-1 \leq V\sqrt{\lambda_i} \leq \mu} u_i^2(P) = O(\mu), \quad (9)$$

от которой вытекает и предварительная формула (4).

Заметим, что из предварительной формулы (4) непосредственно вытекает оценка

$$\sum_{|\mu - V\sqrt{\lambda_i}| \leq \mu^\gamma} |u_i(P) \cdot u_i(Q)| = O(\mu^{1+\gamma}) \quad (10)$$

для любого  $\gamma$  из интервала  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

Перейдем к выводу формулы (3), для чего рассмотрим функцию

$$v(r) = \mu \left[ \frac{J_1(\mu r)}{r} - \frac{J_1(\mu R)}{R} \right] \quad \text{при } r \leq R; \quad v(r) = 0 \quad \text{при } r \geq R. \quad (11)$$

Коэффициент Фурье  $v_i$  находим прямым интегрированием, используя теорему о среднем и следующий интеграл из теории цилиндрических функций <sup>(3)</sup>:

$$\int_0^{\infty} J_1(\mu r) J_0(r \sqrt{\lambda_i}) dr = \begin{cases} \frac{1}{\mu} & \text{при } \sqrt{\lambda_i} < \mu, \\ 0 & \text{при } \sqrt{\lambda_i} > \mu. \end{cases}$$

Получаем для  $v_i$  следующее выражение:

$$v_i = \varepsilon_i u_i(P) - u_i(P) \mu \int_R^{\infty} J_1(\mu r) J_0(r \sqrt{\lambda_i}) dr - u_i(P) \mu \frac{J_1(\mu R) J_1(R \sqrt{\lambda_i})}{\sqrt{\lambda_i}}. \quad (12)$$

Здесь  $\varepsilon_i = 1$  при  $\sqrt{\lambda_i} < \mu$ ;  $\varepsilon_i = 0$  при  $\sqrt{\lambda_i} > \mu$ .

При помощи формулы (12) оцениваются коэффициенты  $v_i$ , для которых  $\sqrt{\lambda_i} \leq \mu/2$ , а для оценки коэффициентов  $v_i$ , для которых  $\sqrt{\lambda_i} > \mu/2$ , интеграл в формуле (12) следует два раза проинтегрировать по частям. При оценке используется асимптотика функций Бесселя, формула (10) и сходимость ряда

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{|u_i(P) \cdot u_i(Q)|}{\lambda_i^{1+\delta}} \quad (\delta > 0), \quad (13)$$

установленная в работах <sup>(4,5)</sup>.

Оценив  $v_i$  и просуммировав ряд Фурье для функции (11) по всем  $i$ , мы докажем формулу (3).

По аналогичной схеме может быть доказана формула вида (2), а также соответствующие формулы для области  $N$  измерений.

2. Интегральная асимптотическая формула. Пусть  $g$  — как и выше, произвольная двумерная область;  $C$  — произвольный контур с кусочно-непрерывной кривизной, имеющий конечное число точек перегиба и лежащий строго внутри области  $g$ ;  $h(s)$  — произвольная кусочно-гладкая функция, заданная вдоль контура  $C$ ;  $n$  — нормаль к контуру  $C$ ;  $\delta$  — любое положительное число. Тогда справедлива следующая асимптотическая формула:

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} < \mu} u_i(Q) \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds = \frac{\mu}{2\pi} \int_C \frac{\partial}{\partial n_s} \left[ \frac{J_1(\mu r_{Qs})}{r_{Qs}} \right] h(s) ds + O(\mu^{5/2+\delta}). \quad (14)$$

Вывод аналогичен изложенному выше и проводится в два этапа: сначала устанавливается предварительная формула

$$\sum_{\mu-1 \leq \sqrt{\lambda_i} \leq \mu} \left| u_i(Q) \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds \right| = O(\mu^{5/2}),$$

а затем и основная формула (14). При этом, если выше мы опирались на абсолютную сходимость ряда (13), то при выводе формулы (14) можем опираться на сходимость ряда

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\left( \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds \right)^2}{\lambda_i^{3/2+\delta}} \quad (\delta > 0) \quad (15)$$

и вытекающую из нее равномерную сходимость ряда

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\left| u_i(Q) \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds \right|}{\lambda_i^{5/4+\delta}} \quad (\delta > 0). \quad (16)$$



для доказательства сходимости ряда (15) достаточно, исходя из свойств ядер дробного порядка <sup>(6)</sup>, доказать интегрируемость с квадратом функции  $F(Q) = \int_C \frac{\partial}{\partial n_s} [K_{\nu/2+\delta/2}(Q, s)] h(s) ds.$

3. Разложимость кусочно-гладкой функции. Из асимптотической формулы (14) следует, что если точка  $Q$  принадлежит внутренней подобласти  $g'$ , из которой удалена сколь угодно малая окрестность контура  $C$  (т. е.  $\rho(Q, C) \geq \varepsilon$ ), то имеет место равномерная оценка

$$\sum_{\sqrt{\lambda_i} < \mu} u_i(Q) \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds = O(\mu^{\nu/2+\delta}). \quad (17)$$

Опираясь на оценку (17), можно утверждать равномерную сходимость указанной подобласти при  $\rho(Q, C) \geq \varepsilon$  ряда

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{u_i(Q) \int_C \frac{\partial u_i}{\partial n}(s) h(s) ds}{\lambda_i^{\nu/2+\delta}} \quad (\delta > 0), \quad (18)$$

если суммирование ведется в порядке возрастания собственных чисел. Для доказательства используется схема, совершенно аналогичная той, которая изложена в работе <sup>(5)</sup>.

Так как система собственных функций полна, то ряд (18) сходится функции

$$F(Q) = \int_C \frac{\partial}{\partial n_s} [K_{\nu/2+\delta}(Q, s)] h(s) ds. \quad (19)$$

Таким образом, доказана разложимость функции, источнообразно представимой в виде (19). Рассмотрим частный случай  $\delta = 1/6$ . При этом можно утверждать разложимость функции, представимой при помощи обычной функции Грина  $K_1(Q, s) = -\frac{1}{2\pi} \log r_{Qs} + v$ , т. е. представимой в виде потенциала двойного слоя. Такая функция, как известно, имеет разрыв непрерывности на контуре  $C$ , причем скачок определяется функцией  $h(s)$ .

Пусть теперь дана произвольная кусочно-гладкая функция  $f(Q)$ . Всегда можно взять такую функцию  $F(Q) = \int_C \frac{\partial}{\partial n_s} [K_1(Q, s)] h(s) ds$ ,

чтобы скачки  $f(Q)$  и  $F(Q)$  на контурах  $C$  были равны друг другу, а в каком случае разность  $f - F$  будет непрерывной функцией с кусочно-непрерывными первыми и вторыми производными. (Последняя функция разложима согласно известному результату <sup>(8)</sup>.)

Итак, нами доказана следующая теорема:

*Всякая кусочно-гладкая функция двух переменных, удовлетворяющая соответствующему краевому условию, разложима в ряд по собственным функциям произвольной двумерной области, причем указанный ряд сходится при суммировании в порядке возрастания собственных чисел равномерно во всякой внутренней подобласти, из которой удалены сколь угодно малые окрестности тех контуров, на которых функция имеет разрывы непрерывности.*

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. Н. Тихонову.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Левитан, Матем. сборн., **35** (77), № 2, 267 (1954). <sup>2</sup> Р. Курант, Гильберт, Методы математической физики, **2**, 1951, стр. 246. <sup>3</sup> Р. О. Кузьмин, Бесселевы функции, 1935, стр. 140. <sup>4</sup> В. А. Ильин, ДАН, **74**, № 4 (1950). <sup>5</sup> В. А. Ильин, ДАН, **109**, № 1 (1955). <sup>6</sup> В. А. Ильин, ДАН, **105**, № 1 (1955). <sup>7</sup> Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, **1**, 1951, стр. 376. <sup>8</sup> В. А. Ильин, ДАН, **105**, № 2 (1955).

Л. И. КАМЫНИН

# О ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ БЕСКОНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 1 III 1956)

Рассматривается вопрос о существовании и единственности решения задачи Коши для бесконечной системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} &= f(x, t; \dots, u(x + kh, t), \dots), \\ k &= \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots; \end{aligned} \quad (1)$$

$$u(x, 0) = \alpha(x), \quad -\infty < x < +\infty \quad (2)$$

В работах автора<sup>(1-5)</sup> этот вопрос был исследован для случая зависимости правых частей (1)  $f$  от конечного числа неизвестных функций  $u(x, t)$ . В настоящей заметке исследуется система (1) с правыми частями  $f$  зависящими от бесконечного числа неизвестных функций, и указываются классы быстро растущих функций, в которых решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно. Устанавливается также связь между поведением правых частей (1)  $f$  и ростом  $u(x, t)$ , допустимым для единственности решения задачи Коши (1), (2). Отметим, что вопрос о существовании (без исследования единственности) решения задачи Коши для линейной системы дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами специального вида

$$\frac{du_n(t)}{dt} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k u_{n+k}(t), \quad n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

был рассмотрен В. И. Протасовым<sup>(6)</sup>.

Приведем четыре леммы об оценке убывания коэффициентов Тейлора целой функции в зависимости от ее роста, непосредственно вытекающие из известных оценок Коши<sup>(7)</sup>.

Лемма 1. Если для целой функции  $\mu(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n z^n$  выполняется неравенство

$$M(r) = \max_{|z|=r} |\mu(z)| \leq C \exp \left\{ \int_0^r \varphi(x) dx \right\}, \quad (4)$$

где  $\varphi(r)$  — непрерывная монотонно возрастающая функция, то

$$|a_n| \leq C \exp \Phi[\Psi(n)] / [\Psi(n)]^n; \quad (5)$$

$\Psi(r)$  — функция, обратная к  $r\varphi(r)$  ( $\Phi(r) = \int_0^r \varphi(x) dx$ ).

Обратно, если для коэффициентов  $a_n$  разложения в ряд Тейлора  $\mu(z)$  выполнено (5), то  $\mu(z)$  — целая функция, для которой  $M(r)$  удовлетворяет (4).



Лемма 2. Если  $v(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} b_n z^n$  — целая функция, для которой  $\max_{|z|=r} |v(z)| \leq C \exp \{t e^{\Phi(r)}\}$  и  $\Psi(r)$  — функция, обратная к  $r\varphi(r)$ , причем  $x\Psi'(x)/\Psi(x) \leq A < +\infty$  при  $x \rightarrow +\infty$ , то  $|b_n| \leq C \frac{\exp \{n/\ln n\}}{[\Psi(\ln n)]^n}$ .

Лемма 3. Если для  $\mu(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n z^n$

$$M(r) = \max_{|z|=r} |\mu(z)| \leq \exp \{\sigma r^\rho\}, \quad (6)$$

$$|a_n| \leq (e\rho\sigma/n)^{n/\rho}. \quad (7)$$

Обратно, если для коэффициентов  $a_n$  разложения в ряд Тейлора  $\mu(z)$  выполняется (7), то  $\mu(z)$  — целая функция порядка  $\rho$  и типа  $\sigma$ , для которой  $M(r)$  удовлетворяет (6).

Лемма 4. Если для  $v(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} b_n z^n$   $M(r) = \max_{|z|=r} |v(z)| \leq C \exp \{2te^{\sigma r^\rho}\}$ ,

то  $|b_n| \leq C (\sigma/\ln n)^{n/\rho} \exp \{n/\rho \ln n\}$ .

Следующая лемма 5 является основной при решении поставленного вопроса о существовании и единственности решения задачи Коши (1), (2).

Лемма 5. Пусть  $f(x, t; \dots, u(x+kh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица

$$|f(x, t; \dots, \bar{u}(x+nh, t), \dots) - f(x, t; \dots, \bar{\bar{u}}(x+nh, t), \dots)| \leq \sum_{k=-\infty}^{+\infty} L_k |\bar{u}(x+kh, t) - \bar{\bar{u}}(x+kh, t)|, \quad |t| \leq T, \quad -\infty < x < +\infty, \quad (8)$$

для тех систем  $\{\bar{u}\}$  и  $\{\bar{\bar{u}}\}$ , для которых имеет смысл неравенство (8);  $L_k = L_{-k}$ .

Пусть  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  измерима по  $t$  при фиксированном  $x$  и  $|f(x, t; \dots, 0, \dots)| \leq R(|x|/h)$  при  $|t| \leq T$  ( $R(-n) = R(n)$  — монотонно возрастающая функция от  $n$ ). Тогда, если  $L_k$  и  $R(x/h)$  таковы,

$$\text{то } g(z) = \sum_{k=0}^{+\infty} L_k z^k, \quad e^{2tg(z)} = \sum_{k=0}^{+\infty} a_k(t) z^k \text{ — целые функции и ряд}$$

$\sum_{k=0}^{+\infty} A_k(t) R\left(\frac{|x|}{h} + k\right)$ ,  $A_k(t) = |a_k(t)|$  сходится для любого  $x$ , то решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций  $|u(x, t)| \leq R(|x|/h)$  при  $|t| \leq T$ .

Доказательство. Заменяя систему (1), (2) интегральным уравнением

$$u(x, t) = \alpha(x) + \int_0^t f(x, \tau, \dots, u(x+kh, \tau), \dots) d\tau \quad (9)$$

решая (9) методом последовательных приближений ( $u^{(0)}(x, t) \equiv \alpha(x)$ ), получаем оценку

$$|u^{(m)}(x, t) - u^{(m-1)}(x, t)| \leq \frac{(2t)^m}{m!} \sum_{k_1=0, \dots, k_m=0}^{+\infty} L_{k_1} \dots L_{k_m} R\left(\frac{|x|}{h} + k_1 + \dots + k_m\right).$$

$$\text{Вводя производящие функции } g(z) = \sum_{k=0}^{+\infty} L_k z^k \text{ и } e^{2tg(z)} = \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{(2t)^m}{m!} [g(z)]^m =$$

$= \sum_{h=0}^{+\infty} a_h(t) z^h$ , получаем для  $u(x, t) = \lim_{m \rightarrow \infty} u^{(m)}(x, t)$  мажоранту

$$R\left(\frac{|x|}{h}\right) + \sum_{m=0}^{+\infty} A_m(t) R\left(\frac{|x|}{h} + m\right), \quad (10)$$

после чего легко показывается как существование, так и единственность решения задачи Коши (1), (2) в классе функций  $|u(x, t)| \leq R(|x|/h)$ , если только ряд (10) сходится при любом  $x$ .

**Теорема 1.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица (8), причем

$$L_n \leq C \exp \left\{ \int_0^{\Psi(n)} \varphi(x) dx \right\} / [\Psi(n)]^n, \quad (11)$$

где  $\varphi(x)$ ,  $\Psi(x)$  — функции, определенные в лемме 2. Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq C \exp \left\{ \frac{|x|}{h} \ln \Psi(\ln |x|) + \frac{|x|}{h} \ln q \right\}, \quad 0 < q < 1, \quad |t| \leq T, \quad (12)$$

если только начальная функция  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют неравенству (12).

Доказательство теоремы 1 проводится при помощи лемм 1, 2 и 5.

Непосредственным следствием теоремы 1 являются следующие теоремы 2 и 3, реализующие конкретный вид функций  $\varphi$  и  $\Psi$  из условий (11), (12).

**Теорема 2.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица (8), причем

$$L_k \leq C \exp \left\{ -\frac{k}{\rho} [\ln k - \ln \rho \sigma] \right\}. \quad (13)$$

Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq C \exp \left\{ \frac{|x|}{\rho h} [\ln \ln |x| - \ln \sigma + \ln q] \right\}, \quad 0 < q < 1, \quad |t| \leq T, \quad (14)$$

если только начальная функция  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют неравенству (14).

Доказательство теоремы 2 использует леммы 3, 4 и 5.

**Теорема 3.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица (8), причем

$$L_k \leq C \exp \{-k \ln R\}.$$

Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq C \exp \left\{ \frac{|x|}{h} \ln r \right\}, \quad r < R, \quad |t| \leq T, \quad (15)$$

если только начальная функция  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют (15). Отметим, что в (15)  $r$  нельзя заменить на  $r_1 > R$ .

**Замечание.** Теоремы 2 и 3 содержат в себе как частный случай результаты В. И. Протасова<sup>(6)</sup> о существовании решения задачи Коши для системы (3).

В следующих теоремах 4, 5 и 6 рассмотрен случай, когда правая часть (1)  $f$  может расти по  $x$ .

**Теорема 4.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица

$$\begin{aligned} & |f(x, t; \dots, \bar{u}(x + nh, t), \dots) - f(x, t; \dots, \bar{\bar{u}}(x + nh, t), \dots)| \leq \\ & \leq C(x) \sum_{k=-\infty}^{\infty} L_k |\bar{u}(x + kh, t) - \bar{\bar{u}}(x + kh, t)|, \end{aligned} \quad (16)$$



где  $L_k$  удовлетворяет (11) и  $C(x) \leq B \exp \{r \ln \Psi(\ln |x|)\}$  ( $r$  — постоянное). Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq A \exp \left\{ (1-\varepsilon) \frac{|x|}{h} \ln \Psi(\ln |x|) \right\}, \quad 0 < \varepsilon < 1, \quad |t| \leq T, \quad (17)$$

если только  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют (17).

Доказательство.

$$\begin{aligned} & |u^{(m)}(x, t) - u^{(m-1)}(x, t)| \leq C(x) \frac{(2t)^m}{m!} \times \\ & \times \sum_{k_1=0, \dots, k_m=0}^{+\infty} L_{k_1} \dots L_{k_m} C^m(|x| + h(k_1 + \dots + k_m)) \times \\ & \times \exp \left[ (1-\varepsilon) \left( \frac{|x|}{h} + k_1 + \dots + k_m \right) \ln \Psi(\ln[|x| + h(k_1 + \dots + k_m)]) \right]. \end{aligned}$$

При  $k_i > r/[\varepsilon_1]$  ( $i = 1, 2, \dots, m; 0 < \varepsilon_1 < \varepsilon$ )

$$\begin{aligned} & C^m(|x| + h(k_1 + \dots + k_m)) \exp \left\{ (1-\varepsilon) \left( \frac{|x|}{h} + k_1 + \dots + k_m \right) \ln \Psi \times \right. \\ & \times (\ln[|x| + h(k_1 + \dots + k_m)]) \} \leq CB^m \exp \{ (1-\varepsilon_1)(|x|/h + k_1 + \dots + k_m) \times \\ & \times \ln \Psi(\ln[|x| + h(k_1 + \dots + k_m)]) \} = CB^m W(|x|/h + k_1 + \dots + k_m). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} & |u^{(m)}(x, t) - u^{(m-1)}(x, t)| \leq \\ & \leq C(x) \frac{(2t)^m}{m!} \left\{ \sum_{k_1=0, \dots, k_m=0}^{r/[\varepsilon_1]} + \sum_{k_1=r/[\varepsilon_1]+1, \dots, k_m=r/[\varepsilon_1]+1}^{+\infty} \right\} \leq \\ & \leq C(x) \frac{(2t)^m}{m!} V(x, r, \varepsilon) + C(x) \sum_{k=0}^{+\infty} A_k(t) W\left(\frac{|x|}{h} + k\right), \end{aligned}$$

причем, в силу лемм 1 и 2,  $\lim_{h \rightarrow \infty} [A_k(t) W(|x|/h + k)]^{1/h} = 0$ , после чего применяется соответствующий аналог леммы 5.

**Теорема 5.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица (16),  $L_k$  удовлетворяет (13) и  $C(x) \leq B \exp \{r \ln \ln |x|\}$  ( $r$  — постоянное). Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq A \exp \left\{ (1-\varepsilon) \frac{|x|}{\rho h} \ln \ln |x| \right\}, \quad 0 < \varepsilon < 1, \quad |t| \leq T, \quad (18)$$

если только  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют (18).

**Теорема 6.** Пусть  $f(x, t; \dots, u(x + nh, t), \dots)$  удовлетворяет условию Липшица (16), где  $L_k \leq C/R^{1/k}$ ,  $C(x) \leq B \exp \beta(|x|)$ , причем  $\lim_{x \rightarrow +\infty} (\beta(x)/x) = 0$ . Тогда решение задачи Коши (1), (2) существует и единственно в классе функций

$$|u(x, t)| \leq Ar^{|x|/h}, \quad r < R, \quad |t| \leq T, \quad (19)$$

если только начальная функция  $\alpha(x)$  и  $f(x, t; \dots, 0, \dots)$  удовлетворяют (19). Отметим, что в (19)  $r$  нельзя заменить на  $r_1 > R$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. И. Камынин, ДАН, 82, № 1 (1952). <sup>2</sup> Л. И. Камынин, Изв. АН СССР, Сер. матем., 17, № 2 (1953). <sup>3</sup> Л. И. Камынин, ДАН, 93, № 3 (1953). <sup>4</sup> Л. И. Камынин, ДАН, 95, № 1 (1954). <sup>5</sup> Л. И. Камынин, ДАН, 103, № 4 (1955). <sup>6</sup> В. И. Прогасов, ДАН, 105, № 2 (1955). <sup>7</sup> А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, М.—Л., 1950.

И. Н. КАРЦИВАДЗЕ

# О СИНГУЛЯРНОМ ИНТЕГРАЛЬНОМ ОПЕРАТОРЕ С РАЗРЫВНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 22 III 1956)

Сингулярным интегральным оператором мы называем оператор вида

$$S\varphi = \alpha(t)\varphi(t) + \frac{\beta(t)}{\pi i} \int_C \frac{\varphi(\sigma) d\sigma}{\sigma - t},$$

где, для простоты, предполагаем, что  $C$  — единичная окружность, и следовательно, комплексное переменное  $\sigma$ , а также  $t$  удовлетворяют условию  $|\sigma| = |t| = 1$ . Интеграл

$$Q\varphi = \frac{1}{\pi i} \int_C \frac{\varphi(\sigma) d\sigma}{\sigma - t}$$

понимаем в смысле главного значения по Коши.

Будем предполагать, что  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  — коэффициенты оператора  $S\varphi$  принадлежат некоторому лебеговскому классу  $L_{p_1}$  ( $p_1 > 1$ ). Тогда  $S\varphi$  естественно рассматривать как оператор, действующий в пространстве

$L_p$ , где  $p \geq \frac{p_2}{p_1 - 1}$ , и отображающий это пространство в пространство

$L_{p_2}$ , где  $p_2 = \frac{pp_1}{p + p_1} \geq 1$ .

Пользуясь известной теоремой Рисса об ограниченности оператора  $Q\varphi$  в пространстве  $L_p$  (см., например, <sup>(1)</sup>, гл. V), а также неравенством Гёльдера, легко видеть, что оператор  $S\varphi$  ограничен в  $L_p$  и

$$\|S\varphi\|_{p_2} \leq (\|\alpha\|_{p_1} + \|\beta\|_{p_1} \cdot A_p) \|\varphi\|_p^*,$$

где  $A_p$  — норма оператора  $Q$  в  $L_p$ .

Мы покажем, что оператор  $S\varphi$ , вообще говоря, не является обобщенно фредгольмовым \*\*, даже когда принимаются условия его нормальности  $|\alpha(t) + \beta(t)| \geq m$ ,  $|\alpha(t) - \beta(t)| \geq m$ , почти для всех  $t$ , где  $m$  — положительная константа.

Рассмотрим пару действительных, возрастающих функций  $\rho(\theta)$  и  $\psi(\theta)$ , определенных на отрезке  $[0, 2\pi)$  и удовлетворяющих следующим усло-

виям: 1)  $\rho(0) = 1$ ,  $\psi(0) = 0$ ; 2)  $\lim_{\theta \rightarrow 2\pi} \rho(\theta) = \lim_{\theta \rightarrow 2\pi} \psi(\theta) = \infty$ ; 3)  $\int_0^{2\pi} [\rho(\theta)]^{p_1} d\theta < \infty$ ;

4)  $\rho(\theta)$  и  $\psi(\theta)$  удовлетворяют условию Липшица на каждом интервале  $[0, b]$ , где  $b < 2\pi$ .

\* Здесь  $\|f\|_r$  обозначает норму элемента  $f$  в пространстве  $L_r$ .

\*\* По поводу термина «обобщенно фредгольмовый оператор» см. (2).



Обозначим  $\alpha^{(1)}(t) = \frac{1}{2} + \rho(\theta) e^{i\psi(\theta)}$ ,  $\alpha^{(2)}(t) = \frac{1}{2} - \rho(\theta) e^{i\psi(\theta)}$ , где  $t = e^{i\theta}$ , докажем, что сингулярный оператор  $S\varphi = \alpha^{(1)}\varphi + \alpha^{(2)}Q\varphi$  не является обобщенно фредгольмовым.

Обозначим через  $a_n$  единственный корень уравнения  $\psi(\theta) = 2n\pi$  и введем функции

$$\alpha_n^{(k)}(t) = \begin{cases} \alpha^{(k)}(t) & \text{при } 0 \leq \theta \leq a_n, \\ \alpha^{(k)}(e^{ia_n}) + \frac{\theta - a_n}{2\pi - a_n} [\alpha^{(k)}(0) - \alpha^{(k)}(e^{ia_n})] & \text{при } a_n \leq \theta \leq 2\pi \end{cases}$$

$k = 1, 2$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Легко проверить, что функции  $\alpha_n^{(1)}(t)$  и  $\alpha_n^{(2)}(t)$  удовлетворяют условно Гёльдера на всем  $C$  при каждом  $n$ .

Рассмотрим оператор  $S_n\varphi = \alpha_n^{(1)}\varphi + \alpha_n^{(2)}Q\varphi$  и докажем, что  $\|S - S_n\| \rightarrow 0$ . Согласно сказанному выше имеем  $\|S - S_n\| \leq \|\alpha^{(1)} - \alpha_n^{(1)}\|_{p_1} + \|\alpha^{(2)} - \alpha_n^{(2)}\|_{p_1} \cdot A_p$ ; но, как легко видеть:

$$\|\alpha^{(k)} - \alpha_n^{(k)}\|_{p_1} < 4 \left\{ \int_{a_n}^{2\pi} [\rho(\theta)]^{p_1} d\theta \right\}^{1/p_1} \quad (k = 1, 2),$$

поэтому  $\|S - S_n\| \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ , так как при этом  $a_n \rightarrow 2\pi$ .

Заметим теперь, что  $S_n\varphi$  является обобщенно фредгольмовым оператором при любом  $n$  и индекс оператора  $S_n$  равен  $n$  (см., например, <sup>(3)</sup>, л. II). Отсюда, учитывая один результат Аткинсона об устойчивости индекса <sup>(2)\*</sup>, убеждаемся, что  $S\varphi$  не может быть обобщенно-фредгольмовым оператором, что и следовало доказать.

Более того, вообще говоря, оператор  $S\varphi$  в принятых нами условиях не является даже нормально разрешимым. Это обстоятельство связано с тем, что не является нормально разрешимым оператор умножения  $A_\alpha(\varphi) = \alpha(t)\varphi(t)$ , если  $\alpha \in L_{p_1}$ , и этот оператор рассматривается как оператор, действующий в  $L_p$  и отображающий это последнее пространство в  $L_{p_2}$ .

Обозначим через  $E_1$  то множество из  $[0, 2\pi]$ , на котором имеем  $\alpha(t) = \alpha(e^{i\theta}) = 0$ . Пусть  $E_2 = [0, 2\pi] - E_1$ . Рассмотрим общий случай, когда  $\text{mes } E_1 > 0$ ,  $\text{mes } E_2 > 0$ .

Легко видеть, что если  $L_{p_2}^{(k)}$  обозначает совокупность таких функций из  $L_{p_2}$ , которые обращаются в нуль на  $E_k$  ( $k = 1, 2$ ), то  $L_{p_2}$  является прямой суммой своих подпространств  $L_{p_2}^{(1)}$  и  $L_{p_2}^{(2)}$ :  $L_{p_2} = L_{p_2}^{(1)} + L_{p_2}^{(2)}$ , образ оператора  $A_\alpha$ , т. е.  $A_\alpha(L_p)$ , целиком содержится в  $L_{p_2}^{(1)}$ .

Множество  $A_\alpha(L_p)$  всюду плотно в  $L_{p_2}^{(1)}$ , как это легко проверить. Однако это множество не совпадает с  $L_{p_2}^{(1)}$ . В самом деле, найдем такое  $N > 0$ , чтобы  $\text{mes } E \{0 \neq |\alpha(e^{i\theta})| \leq N\} = \mu > 0$ .

Пусть  $F = \bigcup_{\theta} E \{0 \neq |\alpha(e^{i\theta})| \leq N\}$ . Очевидно, что  $F \subset E_2$ . Представим  $F$  в виде  $F = \sum_{k=1}^{\infty} F_k$ ,  $F_k \cap F_j \neq \emptyset$  ( $k \neq j$ ),  $\text{mes } F_k = \frac{\mu}{2^k}$ . Пусть  $\psi(t) = \psi(e^{i\theta}) = 2^{k/p}$  при  $\theta \in F_k$  и  $\psi(e^{i\theta}) = 0$ , если  $\theta \notin F$ .

\* В статье <sup>(2)</sup> этот результат Аткинсона приводится для случая, когда  $E_1 = E_2$ . Легко видеть, что все результаты, полученные Аткинсоном в <sup>(2)</sup>, распространяются и на общий случай  $E_1 \neq E_2$  с незначительными изменениями.

Тогда получим

$$\int_C |\psi(t)|^{p_2} d\theta = \sum_{k=1}^{\infty} \int_{F_k} |\psi(t)|^{p_2} d\theta = \sum_{k=0}^{\infty} 2^{(p_2/p-1)k} \mu < +\infty,$$

так как  $p_2 < p$ . Итак,  $\psi(t) \in L_{p_2}^{(1)}$ .

Однако не существует в  $L_p$  такой функции  $\varphi(t)$ , чтобы  $A_\alpha(\varphi) = \psi(t)$ . В самом деле, допуская, что такой элемент  $\varphi \in L_p$  существует, будем иметь

$$\int_C |\varphi(t)|^p d\theta \geq \int_F \frac{1}{|\alpha(t)|^p} |\psi(e^{i\theta})|^p d\theta \geq \frac{1}{N^p} \sum_{k=1}^{\infty} 2^k \text{mes } F_k = +\infty,$$

что противоречит условию.

Таким образом мы показали, что образ оператора  $A_\alpha(\varphi)$  не замкнут.

Тбилисский математический институт  
им. А. М. Размадзе

Поступило  
20 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. З и г м у н д, Тригонометрические ряды, М.—Л., 1939. <sup>2</sup> Ф. В. А т к и н с о н Матем. сборн., 28, 1 (1951). <sup>3</sup> Н. И. М у с х е л и ш в и л и, Сингулярные интегральные уравнения, М., 1946.



Б. М. КЛОСС

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СУММ НЕЗАВИСИМЫХ  
СЛУЧАЙНЫХ ВЕЛИЧИН, ПРИНИМАЮЩИХ ЗНАЧЕНИЯ  
ИЗ БИКОМПАКТНОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 20 IV 1956)

Предметом изучения являются случайные величины  $\xi$ , определенные на основном поле элементарных событий и принимающие значения из бикомпактной группы  $G$ . Считаем, что меры  $\mu(E) = P\{\xi \in E\}$ , задающие распределение случайных величин  $\xi$ , определены на наименьшем борелевском теле подмножеств  $G$ , включающем все открытые множества из  $G$ . Целью работы является изучение асимптотического поведения сумм бесконечного числа независимых случайных величин, определенных на бикомпактной группе  $G$ .

Если  $\xi$  и  $\eta$  — независимые случайные величины, то мера, задающая распределение их суммы, будет определяться как свертка мер  $\mu$  и  $\nu$ , задающих, соответственно, распределение величин  $\xi$  и  $\eta$ :

$$\mu * \nu(E) = \int \mu(E x^{-1}) d\nu(x).$$

Мы пользуемся мультипликативной записью группы  $G$ , поэтому под суммой условно будем понимать ту операцию, которая задана в  $G$ . Это облегчит дальнейшее изложение, тем более, что оперировать мы будем непосредственно со случайными величинами, а с мерами, которые задают их распределение.

Если аддитивные функции множеств — меры — определены на топологическом пространстве, то на них часто накладывают одно ограничение, которое мы вводим и в рассматриваемом случае: меры, задающие распределение случайных величин, должны быть регулярными. Это значит, что мера любого измеримого множества равна нижней грани мер всех открытых множеств, содержащих данное множество, и верхней грани мер всех замкнутых множеств, содержащихся в данном множестве.

Пусть  $S$  — множество всех неотрицательных, счетно-аддитивных, регулярных мер  $\mu$ , заданных на группе  $G$ , и  $\mu(G) = 1$ . Пусть  $C(G)$  есть банахово пространство непрерывных действительных функций, определенных на  $G$ . Тогда, как известно <sup>(1)</sup>, существует взаимно-однозначное соответствие между мерами  $\mu \in S$  и линейными неотрицательными функционалами  $\Phi(f) = \int f(x) d\mu(x)$ , заданными на  $C(G)$ . Пусть  $\bar{C}(G)$  есть банахово пространство, сопряженное к  $C(G)$ . В этом пространстве можно задать слабую топологию функционалов. При этом  $\bar{C}(G)$  превращается в хаусдорфово топологическое пространство. В множестве  $S$  тоже можно ввести слабую топологию, так что  $\mu_\alpha \rightarrow \mu$  означает слабую сходимость соответствующих функционалов:

$$\int f(x) d\mu_\alpha(x) \rightarrow \int f(x) d\mu(x)$$

для любой  $f \in C(G)$ . Так как наши функционалы обладают тем свойством, что  $\Phi(f) \geq 0$  для  $f \geq 0$  и  $\Phi(1) = 1$ , то они образуют замкнутое подмножество единичной сферы в  $\bar{C}(G)$ . Но существует теорема, гласящая, что единичная сфера бикомпактна в сопряженном пространстве. Из этого следует, что  $S$  представляет бикомпактное пространство в слабой топологии.

В множестве  $S$  можно ввести операцию умножения элементов, полагая для  $\mu$  и  $\nu$  из  $S$

$$\int f(x) d(\mu\nu)(x) = \iint f(yz) d\mu(y) d\nu(z), \quad f \in C(G).$$

Легко видеть, что произведение ассоциативно и непрерывно в заданной топологии. Таким образом,  $S$  есть хаусдорфова бикомпактная полугруппа. Непосредственно проверяется, что произведение двух мер  $\mu$  и  $\nu$  из  $S$  есть обычная свертка этих мер. Поэтому при изучении сумм независимых случайных величин достаточно рассмотреть произведения соответствующих элементов из множества  $S$ .

Назовем закон распределения  $\mu$  предельным для нарастающих «сумм», если существует такая последовательность мер  $\mu_1, \mu_2, \dots$  из  $S$ , что  $\mu = \lim \mu_1 \mu_2 \dots \mu_n$ ,  $n \rightarrow \infty$ .

Определим для любого элемента  $x \in G$  элемент  $x' \in S$ , называемый точечной массой в  $x$ , как меру, для которой  $x'(E) = 1$ , если  $x \in E$  и  $x'(E) = 0$ , если  $x \notin E$ . Соответствующий функционал переводит функцию  $f$  в число  $f(x)$ . Легко проверяется, что отображение  $x \rightarrow x'$  группы  $G$  в  $S$  есть гомеоморфный изоморфизм, так что впредь мы можем считать, что  $G$  вложено в  $S$ , а штрихи опустим. Единица группы  $G$  является также единицей и в  $S$ , что следует из очевидных формул:

$$(\mu x)(E) = \mu(Ex^{-1}), \quad (x\mu)(E) = \mu(x^{-1}E).$$

Назовем элемент  $\mu$  полугруппы  $S$  идемпотентом, если  $\mu^2 = \mu$ . Доказывается<sup>(2)</sup>, что для того, чтобы мера  $\mu$  была идемпотентным элементом в  $S$ , необходимо и достаточно, чтобы  $\mu$  была мерой Хаара на некоторой бикомпактной подгруппе  $G$ .

Для каждой меры  $\mu \in S$  определяется наименьшее замкнутое множество, мера  $\mu$  которого равна единице. Оно называется носителем меры  $\mu$  и обозначается через  $\omega(\mu)$ . Носитель произведения двух мер из  $S$  следующим образом выражается через носители сомножителей:

$$\omega(\mu\nu) = \omega(\mu) \cdot \omega(\nu).$$

В дальнейшем существенно используются результаты последних лет, полученные в области теории топологических полугрупп. Одной из основных является теорема<sup>(3,4)</sup> о том, что если  $S$  — хаусдорфова бикомпактная полугруппа и  $a \in S$ , то замыкание множества  $A = \{a, a^2, \dots\}$  содержит в виде подмножества некоторую замкнутую коммутативную группу. Единица этой группы является, очевидно, идемпотентом в  $S$ . Доказывается, что  $\bar{A}$  имеет один и только один идемпотент. В связи с этим вводится следующее определение. Мы скажем, что элемент  $a \in S$  принадлежит к идемпотенту  $e_\alpha$ , если  $e_\alpha$  является единственным идемпотентом полугруппы  $\bar{A} = \overline{\{a, a^2, \dots\}}$ . Символом  $K_\alpha$  обозначается множество всех элементов из  $S$ , принадлежащих к идемпотенту  $e_\alpha$ . Каждый элемент  $a \in S$  принадлежит, очевидно, к некоторому вполне определенному идемпотенту.

Пусть  $e_\alpha$  — идемпотент. Будем говорить, что группа  $D_\alpha$  является максимальной группой, принадлежащей к идемпотенту  $e_\alpha$ , если  $D_\alpha$  содержит  $e_\alpha$  и не существует группы  $D \neq D_\alpha$ , для которой было бы  $D_\alpha \subset D \subseteq S$ . Каждая максимальная группа  $D_\alpha$  замкнута и  $D_\alpha \subseteq K_\alpha$ . При этом  $D_\alpha = K_\alpha e_\alpha = e_\alpha K_\alpha$ .

Назовем элемент  $a \in S$ , принадлежащий к идемпотенту  $e_\alpha$ , регулярным, если только  $ae_\alpha = a$ . Оказывается, что максимальная группа  $D_\alpha$  состоит из тех элементов  $K_\alpha$ , которые являются регулярными, и только из таких элементов.

Если мера  $\mu$  является идемпотентным элементом в  $S$ , то соответствующий этой мере закон распределения называется устойчивым.

**Теорема 1.** Если предел нарастающей суммы независимых одинаково распределенных слагаемых существует, то предельный закон устойчив. Оборотом, всякий устойчивый закон является предельным для нарастающей суммы независимых одинаково распределенных слагаемых.

**Теорема 2.** Если элемент  $\nu \in S$ , принадлежащий к идемпотенту  $e_\alpha$ , регулярен, то  $\nu$  есть инвариантная мера Хаара на  $\omega(\nu)$ . При этом  $\omega(\nu)$  есть двусторонний класс смежности  $G$  по бикомпактной подгруппе  $(e_\alpha)$ . Если группа  $G$  коммутативна, то и обратно, на каждом классе смежности  $G$  по подгруппе  $\omega(e_\alpha)$  можно построить инвариантную меру, которая будет являться регулярным элементом в  $S$ , принадлежащим идемпотенту  $e_\alpha$ .

Пусть элемент  $\mu \in S$  принадлежит к идемпотенту  $e_\alpha$ . Тогда справедлива следующая теорема.

**Теорема 3.** Для того чтобы последовательность

$$\mu, \mu^2, \dots, \mu^n, \dots$$

сходилась к устойчивому закону  $e_\alpha$ , необходимо и достаточно чтобы  $(\mu)$  не содержалось ни в каком классе смежности  $G$  по подгруппе  $\omega(e_\alpha)$ , отличном от этой подгруппы.

Предположим теперь, что  $G$  — бикомпактная группа с аксиомой четности. В этом случае полугруппа  $S$  обладает свойством компактности: из любой бесконечной последовательности ее элементов можно выбрать сходящуюся подпоследовательность.

Пусть дано множество  $E \subset G$  и известно, что для меры  $\mu \in S$  найдется элемент  $x_0 \in G$  такой, что  $\omega(\mu) \cdot x_0 \subset E$ . Мера  $\mu' = \mu x_0$  будет, очевидно, тоже сосредоточена на множестве  $E$ . Назовем поэтому меру  $\mu'$  проекцией меры  $\mu$  на множество  $E$ .

Пусть элемент  $\mu \in S$  принадлежит к идемпотенту  $e_\alpha$ . Оказывается, существует элемент  $x_0 \in G$  такой, что меры

$$\mu x_0, \mu^2 x_0^2, \dots, \mu^n x_0^n, \dots \quad (1)$$

будут проекциями мер  $\mu^n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , на бикомпактную подгруппу  $(e_\alpha)$ .

**Теорема 4.** Последовательность мер (1) сходится к инвариантной мере  $e_\alpha$ .

Эта теорема дает возможность теперь по-новому истолковать определение принадлежности элемента полугруппы  $S$  к идемпотенту. Возьмем любую меру  $\mu \in S$  и найдем наименьшую подгруппу группы  $G$ , обладающую тем свойством, что  $\omega(\mu)$  расположено в двустороннем классе смежности  $G$  по этой подгруппе. Если  $e$  — инвариантная мера Хаара на этой подгруппе, то оказывается, что  $\mu$  принадлежит к идемпотенту  $e$ .

В том случае, когда группа  $G$  коммутативна, можно использовать аппарат характеристических функций — преобразования Фурье соответствующих мер. При этом легко получается ряд предложений, аналогичных результатам Н. Н. Воробьева <sup>(5)</sup> для конечных групп.

Поступило  
1 IV 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Халмош, Теория меры, М., 1953. <sup>2</sup> J. G. Wendel, Proc. Am. Math. Soc., 5, № 6 (1954). <sup>3</sup> Nishikawa Katsumi, Math. J. Okayama Univ., 1, № 1 (1952). Шварц Стефан, Чехосл. матем. журн., 5 (80), № 1 (1955). <sup>5</sup> Н. Н. Воробьев, Матем. сборн., 34 (76), № 1 (1954).



М. А. КРАСНОСЕЛЬСКИЙ

# ОБ УРАВНЕНИИ А. И. НЕКРАСОВА ИЗ ТЕОРИИ ВОЛН НА ПОВЕРХНОСТИ ТЯЖЕЛОЙ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 21 III 1956)

В работе А. И. Некрасова <sup>(1)</sup> задача о существовании волн на поверхности тяжелой жидкости сведена к вопросу о существовании ненулевых решений интегрального уравнения

$$\varphi(x) = \mu \int_0^{2\pi} \frac{K(x, y) \sin \varphi(y)}{1 + \mu \int_0^y \sin \varphi(t) dt} dy, \quad (1)$$

где

$$K(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin nx \sin ny}{n^2}. \quad (2)$$

Положительные собственные значения  $\mu_n$  различны в зависимости от того, рассматриваются ли волны на поверхности жидкости бесконечной или конечной глубины. Значения параметра  $\mu$  определяются характеристиками потока жидкости. Нулевое решение уравнения (1) соответствует движению без волн, ненулевые решения определяют форму волны.

В <sup>(1)</sup> показано, что при малых положительных  $\mu — \mu_1$  уравнение (1) имеет ненулевые малые решения. Эти решения построены в виде рядов по степеням  $\mu — \mu_1$ , сходимость которых доказана. Отметим, что построенные ряды дают решения и при малых отрицательных  $\mu — \mu_1$ .

Методы функционального анализа, основанные на использовании топологических понятий <sup>(2)</sup>, позволяют исследовать уравнения типа (1) не прибегая к фактическому построению решений.

1. Пусть в некоторой окрестности нуля  $\theta$  вещественного банахова пространства  $E$  оператор  $A(\varphi; \mu)$  ( $\mu$  — вещественный параметр) допускает представление по формуле Тейлора:

$$A(\varphi; \mu) = \mu B\varphi + C(\varphi; \mu) + D(\varphi; \mu), \quad (3)$$

где  $B$  — линейный вполне непрерывный оператор;  $C(\varphi; \mu)$  — оператор  $k$ -го по  $\varphi$  порядка:

$$C(a\varphi; \mu) = a^k C(\varphi; \mu); \quad (4)$$

$D(\varphi; \mu)$  — оператор высшего, чем  $k$ , порядка:

$$\lim_{\|\varphi\| \rightarrow 0} \|D(\varphi; \mu)\| / \|\varphi\|^k = 0. \quad (5)$$

При выписанных условиях уравнение

$$\varphi = A(\varphi; \mu) \quad (6)$$

имеет нулевое решение  $\theta$  при всех значениях  $\mu$ . Число  $\mu_0$  называется точкой бифуркации оператора  $A(\varphi; \mu)$ , если каждому  $\varepsilon > 0$  соответствует  $\mu$

наименьшей мере одно ненулевое решение  $\varphi_\mu$ ,  $\|\varphi_\mu\| < \varepsilon$ , уравнения (6) при  $\mu = \mu_0$ , что  $|\mu - \mu_0| < \varepsilon$ . Обобщением теорем из (2), относящихся к случаю, когда  $A(\varphi; \mu) = \mu A_1 \varphi$ , является теорема 1.

**Теорема 1.** Пусть  $A(\varphi; \mu)$  допускает представление (3). Тогда каждая точка бифуркации оператора  $A(\varphi; \mu)$  является характеристическим значением линейного оператора  $B$ . Каждое характеристическое значение нечетной кратности оператора  $B$  является точкой бифуркации оператора  $A(\varphi; \mu)$ .

Оператор

$$A(\varphi; \mu) = \mu \int_0^{2\pi} \frac{K(x, y) \sin \varphi(y)}{1 + \mu \int_0^y \sin \varphi(t) dt} dy \quad (7)$$

полностью непрерывен на достаточно малом шаре пространства непрерывных  $[0, 2\pi]$  функций и допускает представление (3), в котором  $B$  — линейный интегральный оператор, определенный ядром (2),

$$C(\varphi; \mu) = -\mu^2 \int_0^{2\pi} K(x, y) \varphi(y) \left[ \int_0^y \varphi(t) dt \right] dy. \quad (8)$$

Силу теоремы 1 все числа  $\mu_n$  будут точками бифуркации для оператора (7), т. е. уравнение А. И. Некрасова имеет малые ненулевые решения при некоторых  $\mu$ , близких к каждому  $\mu_n$ .

2. В определении точки бифуркации не говорится о том, при каких  $\mu$ , близких к точке бифуркации, уравнение (6) имеет ненулевые решения. Чтобы это узнать, обычно применяют либо метод Ляпунова — Шмидта (3-5), требующий построения так называемого уравнения разветвления, либо метод А. И. Некрасова, требующий построения и исследования рядов. Оба эти метода сложны в приложениях. Топологические соображения приводят к теоремам, применение которых к исследованию конкретных уравнений почти не требует вычислений (2, 6).

Пусть точка бифуркации  $\mu_n$  является простым характеристическим значением линейного оператора  $B$ , которому соответствует собственный вектор  $e$ . Как известно (7), у оператора  $B$  есть такое инвариантное подпространство  $E_1$ , что каждый элемент  $\varphi \in E$  допускает единственное представление в виде  $\varphi = \xi(\varphi)e + \varphi_1$ , где  $\varphi_1 \in E$ . Для исследования точки бифуркации нужно найти знак числа

$$\gamma = \xi[C(e; \mu_n)]. \quad (9)$$

Все дальнейшее исследование проведено в предположении, что  $\gamma \neq 0$ . Наиболее просто вычисляется  $\gamma$ , если  $B$  — интегральный оператор с симметрическим ядром; в этом случае  $\gamma = (C(e; \mu_n), e)$ .

Через  $\mathcal{N}^+$  обозначим совокупность ненулевых решений  $\varphi$  уравнения (6) при  $\mu$ , близких к  $\mu_n$ , но меньших  $\mu_n$ , удовлетворяющих условию  $\xi(\varphi) > 0$ . Аналогично определяются совокупности  $\mathcal{N}^-$ ,  $\mathcal{N}^{++}$  и  $\mathcal{N}^{+-}$ . Легко показать, что уравнение (6) не имеет при  $\mu$ , близких к  $\mu_n$ , малых решений  $\varphi$ , для которых  $\xi(\varphi) = 0$ .

**Теорема 2.** Пусть  $k$  четно и  $\gamma > 0$ . Тогда малые ненулевые решения уравнения (6) существуют при  $\mu$ , близких к  $\mu_n$ , и при  $\mu < \mu_n$ , и при  $\mu > \mu_n$ . Эти ненулевые решения образуют две непрерывные ветви  $\mathcal{N}^+$  и  $\mathcal{N}^-$  (определение непрерывной ветви см. в (2)).

Пусть  $k$  четно и  $\gamma < 0$ . Тогда малые ненулевые решения существуют при  $\mu < \mu_n$  и при  $\mu > \mu_n$ . Они образуют непрерывные ветви  $\mathcal{N}^-$  и  $\mathcal{N}^{++}$ .

Пусть  $k$  нечетно и  $\gamma > 0$ . Тогда малые ненулевые решения уравнения (6) при  $\mu$ , близких к  $\mu_n$ , существуют лишь при  $\mu < \mu_n$ . Эти ненулевые решения образуют две непрерывные ветви  $\mathcal{N}^-$  и  $\mathcal{N}^{+-}$ .

Пусть  $k$  нечетно и  $\gamma < 0$ . Тогда малые ненулевые решения при близких к  $\mu_n$ , существуют лишь при  $\mu > \mu_n$ . Они образуют две непрерывные ветви  $X^{++}$  и  $X^{+-}$ .

Непрерывные ветви ненулевых решений, существование которых вытекает из теоремы 2, расположены в  $E$  так, что в точке  $\theta$  к ним касательно одномерное подпространство, в котором лежит  $e$ ; порядок касания равен  $k$ .

3. Возникает вопрос о том, сколько ненулевых малых решений имеет уравнение (6) при фиксированных  $\mu$ , близких к  $\mu_n$ .

Теорема 3. Пусть оператор  $A(\varphi; \mu)$  в некоторой окрестности дважды непрерывно дифференцируем по Фреше. Тогда в каждой непрерывной ветви, существование которой вытекает из теоремы 2, фиксированным  $\mu$ , близким к  $\mu_n$ , соответствует единственное ненулевое решение  $\varphi_\mu$  уравнения (6). Решение  $\varphi_\mu$  непрерывно зависит от  $\mu$ .

В случае, когда  $A(\varphi; \mu)$  аналитичен по  $\varphi$  и  $\mu$ , ненулевые малые решения уравнения (6) можно строить в виде рядов (1) по целым или дробным степеням  $\mu - \mu_n$ .

Оператор (7) удовлетворяет условиям теорем 2 и 3. Для этого оператора  $k = 2$  и

$$\gamma = -\mu_n^2 \int_0^{2\pi} \sin nx \left\{ \int_0^{2\pi} K(x, y) \sin ny \left[ \int_0^y \sin nt dt \right] dy \right\} dx < 0. \quad (10)$$

Поэтому уравнение А. И. Некрасова (1) имеет малые ненулевые решения при  $\mu$ , близких к каждому  $\mu_n$ , причем такие решения будут существовать и при  $\mu < \mu_n$  и при  $\mu > \mu_n$ . Этот факт в (1) не отмечен. При  $\mu$  близких к  $\mu_n$ , в силу теоремы 3 для ненулевых решений уравнения Некрасова справедлива теорема единственности и непрерывной зависимости от  $\mu$ .

4. Рассмотрим теперь уравнение

$$\dot{\varphi} = A(\varphi; \mu) = v^2 F(\varphi), \quad (11)$$

где оператор  $A(\varphi; \mu)$  удовлетворяет условиям теорем 1—3, а  $F(\varphi)$  — некоторый вполне непрерывный оператор, который для простоты будем считать непрерывно дифференцируемым по Фреше в некоторой окрестности нуля  $\theta$ . Через  $v$  обозначен дополнительный параметр, который мы считаем малым. Нас интересует вопрос о том, какие малые решения есть у уравнения (11).

К уравнениям типа (11) приводят некоторые вопросы теории нелинейных колебаний\*.

Нетрудно показать, что каждое нулевое или малое ненулевое решение  $\varphi_n$  уравнения (6) при  $\mu$ , не являющемся точкой бифуркации, устойчиво в том смысле, что при  $v^2 < \delta(\mu)$  у уравнения (11) есть единственное такое решение  $\varphi_\mu(v)$ , что  $\|\varphi_\mu(v) - \varphi_\mu\| \rightarrow 0$  при  $v \rightarrow 0$ . Этот факт не описывает «в целом» изменения решений уравнения (6) при переходе к возмущенному уравнению (11), так как граница  $\delta(\mu)$  для значений  $v^2$  существенно зависит от  $\mu$  и  $\delta(\mu) \rightarrow 0$  при  $\mu \rightarrow \mu_n$ . При  $\mu = \mu_n$  уравнение (11) может и не иметь малых решений.

Описание «в целом» может быть получено просто, если отлично от нуля число  $\alpha = \xi[F(\theta)]$ . Это описание мы дадим, указав вид графиков

\* Особое внимание автора к исследованию этого уравнения было привлечено докладами Н. Н. Моисеева на воронежском семинаре по функциональному анализу и на семинаре А. И. Некрасова в Институте механики АН СССР, на которых было указано, что к уравнению типа (11) приводит задача о волнах на поверхности тяжелой жидкости в случае неплоского дна.



функций  $\xi(\varphi_\mu)$ , где  $\varphi_\mu$  — малые решения уравнений. В приводимой ниже таблице в первой строке расположены графики для случая уравнения (10), во второй и третьей — для уравнения (11) с достаточно малым  $\gamma$ . Случай уравнения Некрасова описывается второй колонкой. Теорема 4. Пусть  $\alpha \neq 0$ . Тогда графики функций  $\xi(\varphi_\mu)$  (вообще говоря, многозначных) имеют следующий вид:

	$k$ четно $\gamma > 0$	$k$ четно $\gamma < 0$	$k$ нечетно $\gamma > 0$	$k$ нечетно $\gamma < 0$
(6)				
(11), $a < 0$				
(11), $a > 0$				

Автор благодарит М. А. Лаврентьева за советы, которые были использованы при написании статьи.

Воронежский государственный университет

Поступило  
20 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Некрасов, Точная теория волн установившегося вида на поверхности вязкой жидкости, Изд. АН СССР, М., 1951. <sup>2</sup> М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. <sup>3</sup> А. М. Лянов, Зап. Акад. наук СПб (1906). <sup>4</sup> E. Schmidt, Math. Ann., 65 (1908). <sup>5</sup> L. Lichtenstein, Vorlesungen über einige Klassen nichtlinearen Integralgleichungen mit Anwendungen, Berlin, 1931. <sup>6</sup> И. А. Бахтин, М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, 105, № 4 (1955). <sup>7</sup> Ф. Рисс, Усп. матем. наук, в. 1 (1936).

Н. Н. КРАСОВСКИЙ

К ТЕОРИИ ВТОРОГО МЕТОДА А. М. ЛЯПУНОВА ИССЛЕДОВАНИИ  
УСТОЙЧИВОСТИ ДВИЖЕНИЯ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 24 III 1956)

Рассмотрим уравнения возмущенного движения

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \dots, x_n, t) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

где  $X_i$  — непрерывно дифференцируемые функции в области

$$|x_i| < H, \quad t \geq 0,$$

обращающиеся в точке  $x_1 = \dots = x_n = 0$  при  $t \geq 0$  в нуль, и в области

$$|\partial X_i / \partial x_j| < L \quad (L — постоянная).$$

Теорема Ляпунова <sup>(1)</sup> дает достаточные и необходимые <sup>(2)</sup> условия равномерной асимптотической устойчивости. В статье <sup>(3)</sup> указан возможный способ обобщения второго метода А. М. Ляпунова на некоторые случаи неравномерной устойчивости. Здесь указывается другой возможный путь обобщения, соответствующий результатам А. Д. Горбунова (полученным им для линейных систем, а также приводятся теоремы, распространяющие результаты И. Г. Малкина <sup>(5)</sup> и К. П. Персидского на случай абстрактного пространства.

Ввиду наличия в литературе различных определений равномерной устойчивости введем следующие обозначения.

А. Решение  $x_1 = \dots = x_n = 0$  устойчиво равномерно <sup>(6)</sup>, если для любого  $\varepsilon > 0$  можно указать число  $\delta > 0$  такое, что решения удовлетворяют неравенству

$$|x_i(x_{10}, \dots, x_{n0}, t_0, t)| < \varepsilon \quad \text{при } t \geq t_0 \text{ и } t_0 \geq 0,$$

при начальных данных

$$|x_{j0}| < \delta \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

В. Асимптотическая устойчивость называется равномерной по координатам  $x_{j0}$  <sup>(2)</sup>, если для любого  $\eta > 0$  существует число  $T(\eta, t_0)$  такое, что

$$|x_i(x_{10}, \dots, x_{n0}, t_0, t)| < \eta \quad \text{при } t \geq t_0 + T(\eta, t_0)$$

для всех  $x_{j0}$  из области (4).

С. Если при условии В можно выбрать  $T(\eta)$  не зависящим от  $t_0$ , то асимптотическая устойчивость равномерна и по  $t_0$  <sup>(2)</sup>.

В общем случае асимптотическая устойчивость может быть неравномерной в смысле В, однако нетрудно проверить следующее утверждение.

Если невозмущенное движение  $x_1 = \dots = x_n = 0$  асимптотически устойчиво и выполняется условие А, то асимптотическая устойчивость равномерна в смысле В.

Следующие теоремы устанавливают связь между свойствами функции Ляпунова  $v$  и равномерностью устойчивости, причем рассматривается лишь устойчивость, равномерная по  $x_{j_0}$ . В, что соответствует самому характеру метода А. М. Ляпунова.

В заметке (7) доказана следующая теорема:

Для равномерной в смысле А устойчивости достаточно (6) и необходимо, чтобы существовала определенно-положительная функция Ляпунова  $v(x_1, \dots, x_n, t)$  класса  $C_1$ , допускающая бесконечно малый высший предел такая, что производная  $dv/dt$  в силу (1) является знакоотрицательной функцией.

Если на производную  $dv/dt$  не налагать дополнительных условий, то, известно, асимптотической устойчивости может не быть. Если  $dv/dt$  — определенно-отрицательная функция, то асимптотическая устойчивость равномерна в смысле А, В и С (2). Ослабим требование определенной отрицательности  $dv/dt$ .

Теорема 1. Для асимптотической устойчивости, равномерной в смысле А и В, достаточно и необходимо, чтобы существовала функция Ляпунова  $v(x_1, \dots, x_n, t)$  класса  $C_1$ , допускающая бесконечно малый высший предел, производная которой  $dv/dt$  — функция знакоотрицательная, удовлетворяющая условию

$$\int_0^{\infty} m_{\eta}(\tau) d\tau = -\infty \quad \text{для всех достаточно малых } \eta > 0, \quad (5)$$

где  $m_{\eta}(\tau) = \sup (dv/dt)$  в области  $\eta \leq |x_i| \leq \delta$ ,  $t = \tau$ .

Теорема 2. Для асимптотической устойчивости движения  $x_1 = \dots = x_n = 0$  необходимо и достаточно, чтобы существовала определенно-положительная функция  $v(x_1, \dots, x_n, t)$  класса  $C_1$ , производная которой  $dv/dt$  — знакоотрицательная функция, удовлетворяющая условию (5), где  $m_{\eta}(\tau)$  — непрерывная функция такая, что  $m_{\eta}(\tau) \geq \sup (dv/dt)$  в области  $\eta \leq v(x_1, \dots, x_n, \tau)$ ,  $|x_i| \leq \sigma$ ,  $\tau = t$ .

При доказательстве этих теорем существенно используются результаты (8).

Метод Ляпунова для динамических систем в абстрактных пространствах рассматривался рядом авторов (8,9). Покажем, что метод функций Ляпунова можно применить для исследования устойчивости по первому приближению в полном метрическом пространстве  $R$ , причем получается обобщение известных критериев устойчивости (1,5,6).

Пусть  $M$  — замкнутое множество в  $R$  и  $H$  — некоторая окрестность  $M$ , причем  $\rho[M, \bar{H} - H] > \delta$  ( $\rho[p, q]$  — расстояние между  $p$  и  $q$ ). Назовем  $M$  асимптотически устойчивым относительно системы  $f$ , а  $G = H - M$  — областью притяжения  $M$ , если через каждую точку  $p \in G$  проходит траектория из  $R$ , точки которой  $f(p, t)$  определены при  $t \geq 0$ , и  $\rho[f(p, t), M] = 0$  при  $t \rightarrow \infty$ . Предполагается, что  $\rho[f(p, t), M]$  непрерывно зависит от  $t$ . Такие траектории не образуют динамической системы, так как определены в каждой точке  $p$  лишь при  $t \geq 0$ , но если  $f(p, t_1)$  при  $t_1 > 0$ , то предполагается, как обычно, что  $f(q, t) = f(p, t_1 + t)$  при  $t > 0$ .

Определение. Асимптотическую устойчивость назовем равномерной в смысле D, если можно указать число  $T > 0$  такое, что для любого положительного числа  $\eta < \delta$  выполняется неравенство

$$\rho[f(p, t), M] < \frac{\eta}{2} \quad \text{при } t \geq T, \quad (6)$$

или  $\rho[p, M] = \eta$ .



В случае линейных уравнений (1) с постоянными коэффициентами асимптотическая устойчивость, очевидно, всегда равномерна в смысле К. П. Персидского <sup>(6)</sup>.

Пусть существуют положительные постоянные  $l, L, T_1$ , удовлетворяющие условиям \*

$$\begin{aligned} \rho[f(p, t), f(q, t)] &< L\rho[p, q] \quad \text{при } |t| \leq T; \\ \rho[f(p, t), M] &> l\rho[p, M] \quad \text{при } |t| \leq T_1\rho[p, M]. \end{aligned}$$

Систему траекторий  $f_1$  назовем  $\varepsilon$ -близкой к  $f_2$ , если

$$\left| \limsup \left( \frac{\rho[f_1(p, t), f_2(p, t)]}{t} \right) \right| < \varepsilon\rho[p, M] \quad \text{при } t \rightarrow +0.$$

**Теорема 3.** Если  $M$  устойчиво в смысле D, то в области  $G$  существует определенно-положительная функция Ляпунова  $v(p)$  удовлетворяющая оценкам

$$\frac{d}{dt}(v(f(p, t))) < -K\rho[p, M], \quad |v(p) - v(q)| < A\rho[p, q],$$

где  $A, K$  — положительные постоянные\*\*.

Для доказательства теоремы 3 достаточно выбрать функцию

$$v(p) = \int_0^T \rho[f(p, \tau), M] d\tau, \quad (1)$$

где  $T$  — число из определения D. Оценки (9) следуют непосредственно из D, (7) и (8), так например:

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_p = -\rho[p, M] + \rho[f(p, T), M] < -\frac{1}{2}\rho[p, M].$$

Вследствие общности формулировки доказательство оказывается простым. Приведенный результат можно рассматривать как распространение на случай пространства  $R$  теоремы И. Г. Малкина <sup>(5)</sup> о существовании функции Ляпунова в виде формы степени  $m$  при условиях D в случае нестационарных линейных уравнений. Действительно, хотя здесь  $v(p)$  не является формой, однако имеют место оценки (9), характерные для форм и важные для исследования устойчивости по первому приближению; если в формулу (10) подставить вместо  $\rho$  величину  $\rho^m$ , то  $v(p)$  в случае линейных уравнений (1) получится в виде формы степени  $m$ .

**Теорема 4.** Если  $M$  асимптотически устойчиво в смысле D для системы траекторий  $f$ , то можно указать число  $\varepsilon > 0$  такое, что  $f_1$  будет асимптотически устойчивым и для любой системы  $f_1$ ,  $\varepsilon$ -близкой к  $f$ .

Доказательство ведется обычными для метода Ляпунова рассуждениями, основываясь на теореме 3. Теорема 4 обобщает критерий К. П. Персидского <sup>(6)</sup>.

\* В случае дифференциальных уравнений (1) неравенства (7) соответствуют условиям Липшица для функций  $X_i$ , а условия (8) означают, что правые части систем, соответствующих  $f_1$  и  $f_2$ , отличаются функциями  $|\varphi_i| < (\varepsilon/n^2) \sum_{i=1}^n |x_i|$ .

\*\* Здесь и в дальнейшем под  $dv/dt$  понимается правая производная.

В качестве приложения результатов рассмотрим уравнения с запаздываниями  $t$ :

$$\frac{dx_i}{dt} X_i(x_1, \dots, x_n, x_1(t-h_{i_1}(t)), \dots, x_n(t-h_{i_n}(t)), t), \quad (11)$$

где функции  $X_i$  непрерывны в окрестности точки  $x_1 = \dots = x_n = 0$ , удовлетворяют условиям Липшица по  $x_i$  с постоянной  $L$ , не зависящей от  $t$ ;  $h_{ij}(t)$  — кусочно-непрерывные неотрицательные функции, причем  $|h_{ij}(t)| < h$ , где  $h > 0$  — постоянная. (В точках разрыва  $h_{ij}$  в уравнениях (11) предполагаются правые производные  $dx_i/dt$ .)

Наряду с уравнениями (11), рассмотрим систему

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} X_i(x_1, \dots, x_n, x_1(t-h_{ij}^*(t)), \dots, x_n(t-h_{in}^*(t)), t) + \\ + \varphi_i(x_1, \dots, x_n, x_1(t-h_{i1}^*(t)), \dots, x_n(t-h_{in}^*(t)), t), \end{aligned} \quad (12)$$

где функции  $\varphi_i$  и  $h_{ij}^*$  удовлетворяют условиям

$$\begin{aligned} |X_i(x_1, \dots, x_n, y_1, \dots, y_n, t)| < \Delta_1(|x_1| + \dots + |x_n| + |y_1| + \dots + |y_n|), \\ |h_{ij}(t) - h_{ij}^*(t)| < \Delta_2, \quad h_{ij}^* \geq 0. \end{aligned} \quad (13)$$

**Теорема 5.** Если решение  $x_1 = \dots = x_n = 0$  уравнений (11) асимптотически устойчиво, причем

$$\sum_{i=1}^n |x_i(t)| \leq \sum_{j=1}^n \|x_{j_0}(\theta)\| \cdot B \exp(-\alpha(t-t_0)) \quad (14)$$

( $\alpha > 0$ ,  $B > 0$  — постоянные), то можно указать положительные числа  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  такие, что решение  $x_1 = \dots = x_n = 0$  уравнений (12) также будет асимптотически устойчивым.

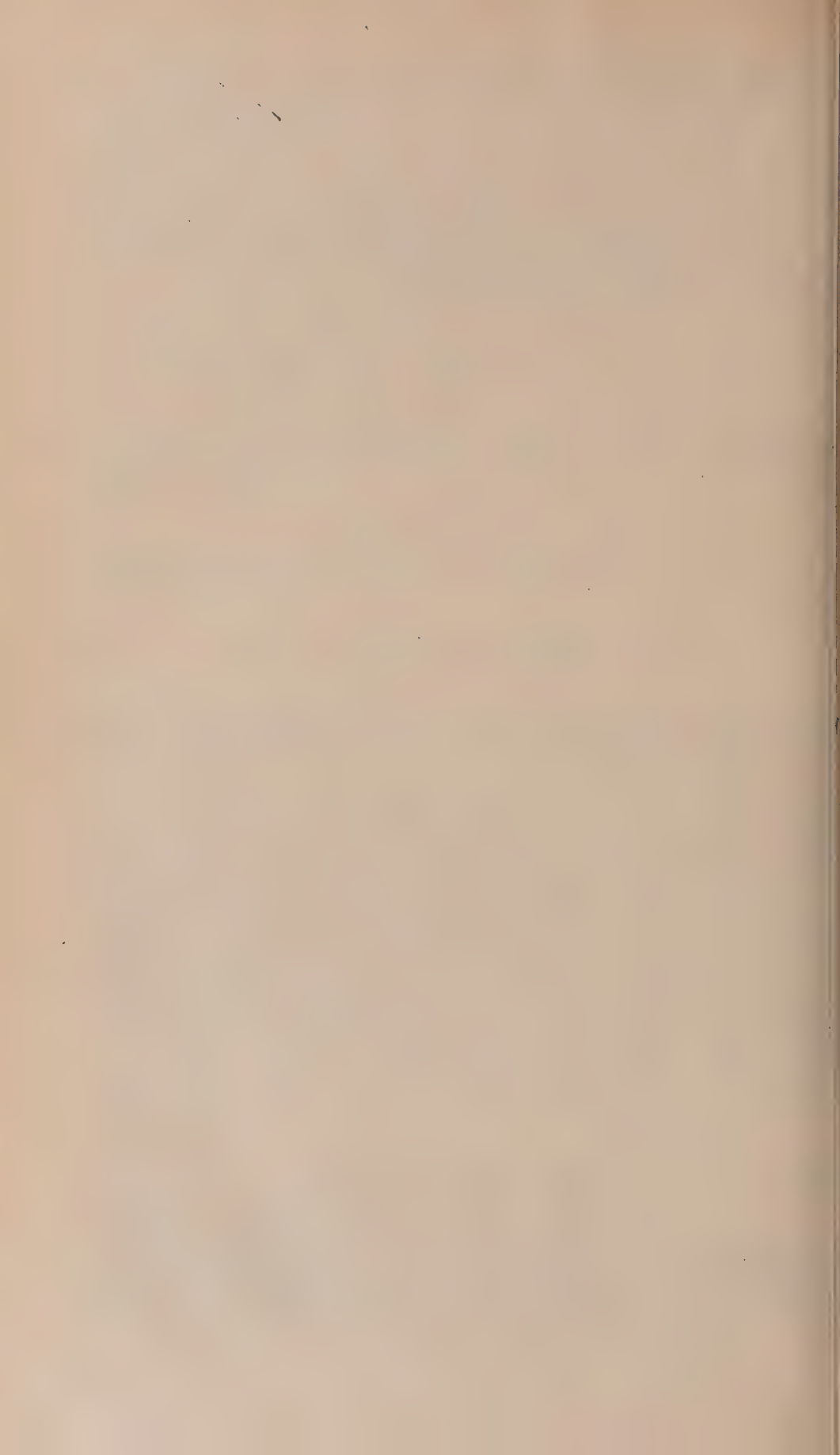
Для доказательства траектории уравнений (11) и (12) следует рассматривать в пространстве  $R$ , точками которого  $f(p, t)$  являются решения  $x_i(\theta)$  при  $-\theta - \Delta_2 + t \leq \theta \leq t$ , причем метрика определяется, как обычно, нормой  $\|x_i(\theta)\|$ . Тогда образуется система  $f$ , удовлетворяющая условиям теоремы 4. Следует заметить, что в конкретных случаях решения  $x_i(\theta)$  могут давать лишь узкий класс функций, но в таком случае траектории (11) и (12) оказываются включенными в более широкие системы  $f$ ,  $f_1$ , и так как траектории  $f_1$  асимптотически устойчивы, то асимптотическая устойчивость будет иметь место и для траекторий (12). Заметим еще, что в качестве начальных функций  $x_{j_0}(\theta)$  достаточно рассматривать лишь функции, удовлетворяющие условиям Липшица по  $\theta$ , так как только такие функции могут быть решениями уравнений (11) при  $t > t_0 + h$ . Исследование устойчивости можно начинать с момента времени  $t_1 = t_0 + h$ .

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
22 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, М.—Л., 1950.  
<sup>2</sup> И. Г. Малкин, Прикладн. матем. и мех., 18, 2, 129 (1954). <sup>3</sup> В. И. Зубов, ДАН, № 3, 341 (1954). <sup>4</sup> А. Д. Горбунов, Уч. зап. МГУ, 7, 165 (1954). <sup>5</sup> И. Г. Малкин, Теория устойчивости движения, М.—Л., 1952. <sup>6</sup> В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, М.—Л., 1949.  
<sup>7</sup> И. Н. Красовский, Прикладн. матем. и мех., 19, 2 (1955). <sup>8</sup> Е. А. Барашкин, Матем. сборн., 29, 2, 233 (1951). <sup>9</sup> В. И. Зубов, ДАН, 100, 5, 857 (1955).





ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Л. Н. ВОРОБЬЕВ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ ТОЧЕК ДЕФОРМИРУЕМЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 20 III 1956)

В строительной механике при определении малых перемещений точек деформируемых систем широко используются уравнение виртуальных работ и уравнение Мора. Эти уравнения, эквивалентные дифференциальным уравнениям равновесия и статическим граничным условиям, позволяют находить перемещения по известным компонентам малой деформации. В статье дается обобщение указанных уравнений на случай конечных перемещений (сравнимых по величине с размерами рассматриваемой конструкции).

§ 1. Рассмотрим упруго-пластическое тело, находящееся в равновесии под действием приложенных к нему внешних сил. Перемещения точек тела  $u, v, w$ , отвечающие заданному состоянию равновесия, величины одного порядка с размерами тела. На рис. 1 изображен элемент тела, размеры которого до деформации были  $dx, dy, dz$ . Равнодействующая внутренних сил на каждой грани элемента разложена на составляющие по осям координат и отношения этих составляющих к соответствующим площадям граней элемента в его начальном недеформированном состоянии приняты за компоненты тензора напряжения  $X_x, X_y, \dots, Z_z$ . Компоненты интенсивности внешней нагрузки, отнесенной к единице поверхности тела в его недеформированном состоянии, обозначены через  $X_v, Y_v, Z_v$ .

Шесть уравнений равновесия деформированного элемента и статические условия на поверхности деформированного тела имеют вид <sup>(1)</sup>

$$\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = 0, \dots; \quad (1)$$

$$X_x \frac{\partial v}{\partial y} + X_y \frac{\partial v}{\partial y} + X_z \frac{\partial v}{\partial z} + X_y = Y_x + Y_x \frac{\partial u}{\partial x} + Y_y \frac{\partial u}{\partial y} + Y_z \frac{\partial u}{\partial z}, \dots; \quad (2)$$

$$X_v = X_x l + X_y m + X_z n, \dots; \quad (3)$$

здесь  $l, m$  и  $n$  — направляющие косинусы углов нормали к поверхности тела в его начальном недеформированном состоянии.

Сообщим точкам рассматриваемого нами тела, находящегося в равновесии, произвольные (непрерывные) перемещения  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$  и назовем квазивиртуальной работой на перемещениях  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$  работу внешних и внутренних сил, отвечающих заданному состоянию равновесия, которые в

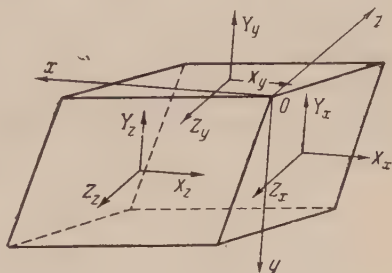


Рис. 1

процессе последующих произвольных перемещений  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$  сохраняют бы изменений свою величину и направление. Легко видеть, что сумма квазивируальных работ внешних и внутренних сил равна нулю. В самом деле, уравнение квазивируальных работ записывается так:

$$\iint (X_v \bar{u} + Y_v \bar{v} + Z_v \bar{w}) d\sigma - \iiint \left( X_x \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + Y_y \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + Z_z \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} + X_y \frac{\partial \bar{u}}{\partial y} + Y_x \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} + Y_z \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} + Z_y \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} + Z_x \frac{\partial \bar{w}}{\partial x} + X_z \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} \right) d\omega = 0. \quad (4)$$

В уравнении (4) первый интеграл есть квазивируальная работа внешних и второй — квазивируальная работа внутренних сил на перемещения  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$ . Интегралы распространены по поверхности и объему тела в его начальном недеформированном состоянии.

Преобразуя в (4) объемный интеграл по формуле Остроградского, получим:

$$\left[ \iint (X_v - X_x l - X_y m - X_z n) \bar{u} d\sigma + \iiint \left( \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \bar{u} d\omega \right] + \dots = 0. \quad (5)$$

Здесь выписано значение одной квадратной скобки, две других получаются круговой подстановкой. Справедливость равенства (5) следует из (1) и (3).

Нетрудно показать, что из уравнения квазивируальных работ (4) как следствия могут быть получены не только уравнения (1) и (3), но уравнения (2). Чтобы убедиться в этом, достаточно подставить в (4) перемещения  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$ , представив их в виде

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u_0 + q_0(z + w) - r_0(y + v) + u^*(x, y, z), \\ \bar{v} &= v_0 + r_0(x + u) - p_0(z + w) + v^*(x, y, z), \\ \bar{w} &= w_0 + p_0(y + v) - q_0(x + u) + w^*(x, y, z), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $u_0$ ,  $v_0$ ,  $w_0$  — произвольные поступательные перемещения и  $p_0$ ,  $q_0$ ,  $r_0$  — параметры произвольного перемещения при жестком смещении деформированного тела. Следует иметь в виду, что уравнение (4) справедливо как для всего тела, так и для любой отсеченной его части.

Уравнение квазивируальных работ (4), разумеется, не дает действительной работы внешних сил и реакций связей системы на произвольных перемещениях  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$ , но оно является более общим определением условия равновесия системы, чем уравнение виртуальных работ. То, что квазивируальная работа (4) не равна приращению силовой функции системы на перемещениях  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$ , совершенно несущественно, пока нас интересуют только силы, отвечающие заданному состоянию равновесия и некоторые перемещения, а не действительная работа сил. Уравнение (4), разумеется, не может быть использовано при решении задач, связанных с исследованием поведения силовой функции, как это имеет место, например, в задачах об устойчивости равновесия в малом. Уравнение (4) устанавливает зависимость между внешними силами и реакциями связей, действительно существующими в некотором состоянии равновесия, и некоторыми перемещениями  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$ , которые могут быть выбраны из числа нас интересующих.

Применим уравнение квазивируальных работ (4) для определения  $\Delta_{as}$  — проекции перемещения точки  $A$  на заданное направление  $S$ . В этом случае, по Мору, внешние силы и напряжения (которые мы отмечаем черточкой сверху) следует взять из соответствующего единичного, а перемещения  $\bar{u}$ ,  $\bar{v}$ ,  $\bar{w}$  — из заданного состояния равновесия. Так как в единич-

том состоянии силу  $\bar{I}$  можно выбрать сколь угодно малой, то соответствующие этой силе напряжения следует определять по недеформированной схеме тела.

Считая все опорные устройства тела жесткими, из (4) находим:

$$\bar{I} \cdot \Delta_{as} = \iiint \left[ \bar{X}_x \frac{\partial u}{\partial x} + \bar{Y}_y \frac{\partial v}{\partial y} + \bar{Z}_z \frac{\partial w}{\partial z} + \bar{X}_y \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \bar{Y}_z \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) + \bar{Z}_x \left( \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] d\omega. \quad (7)$$

Обобщенная формула Мора (7) дает возможность легко определить перемещение  $\Delta_{as}$ , если известны компоненты конечной деформации рассматриваемого тела.

§ 2. Пусть в некотором состоянии равновесия системы  $n$  материальных точек, подчиненных геометрическим связям,  $P_i$  и  $Q_i$  — равнодействующие внешних сил и реакций связей, действующих на  $i$ -тую точку системы и  $\Delta_i$  — некоторое произвольное перемещение точки  $i$ . Уравнение квазивиirtualных работ для рассматриваемой системы  $n$  материальных точек имеет вид

$$\sum P_i \Delta_i \cos(P_i, \Delta_i) + \sum Q_i \Delta_i \cos(Q_i, \Delta_i) = 0. \quad (8)$$

Найдем  $\Delta_{as}$  — проекцию на направление  $S$  перемещения точки  $A$  системы, вызванного приложением сил  $P_i$ .

Описанное состояние назовем заданным и из него возьмем перемещения точек. Кроме заданного, рассмотрим также «единичное» состояние, в котором к точке  $A$  системы приложена по направлению  $S$  сила  $\bar{I}$ . Из этого единичного состояния возьмем внешние и внутренние силы. Пусть  $N_i$  и  $L_i$  — расстояния между двумя взаимодействующими точками соответственно до и после приложения сил  $P_i$ ;

$\alpha_i$  — угол между прямыми  $l_i$  и  $L_i$ ;  $N_i$  — реакция связи между двумя рассматриваемыми точками в единичном состоянии системы. Так как сила  $\bar{I}$  всегда может быть выбрана сколь угодно малой, то можно принять, что направления  $N_i$  и  $l_i$  совпадают. Нетрудно видеть, что уравнение квазивиirtualных работ внешних сил и реакций связей единичного состояния на перемещениях заданного запишется так:

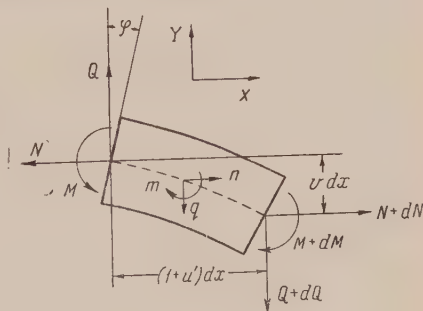


Рис. 2

$$\bar{I} \cdot \Delta_{as} = \sum \bar{N}_i (L_i \cos \alpha_i - l_i). \quad (9)$$

Уравнение квазивиirtualных работ (9) можно трактовать как формулу Максвелла — Мора, обобщенную на случай больших перемещений узлов пространственной фермы (2).

§ 3. В заключение приведем уравнение квазивиirtualных работ и обобщенную формулу Мора для плоского продольно-поперечного изгиба прямолинейного стержня, загруженного в одной из своих главных плоскостей моментами, продольными и поперечными силами с интенсивностью  $m$ ,  $n$  и  $q$ . Мы считаем, что в состав  $m$ ,  $n$  и  $q$  включены и все сосредоточенные нагрузки. На рис. 2 изображен элемент стержня в заданном деформированном состоянии. Его положение определено координатами  $u$ ,  $v$ ,  $\varphi$ , где  $u$  и  $v$  — сравнимые с длиной стержня  $l$  перемещения точек его оси  $\varphi$  — углы поворота поперечных сечений. Уравнение квазивиirtualных



работ внешних и внутренних сил стержня на произвольных (непрерывных) перемещениях  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{\varphi}$  запишется так:

$$[M^*\bar{\varphi} + Q^*\bar{v} + N^*\bar{u}]_0^l + \int_0^l (m\bar{\varphi} + q\bar{v} + n\bar{u}) dx = \\ = \int_0^l [M\bar{\varphi}' + Q(\bar{v}' - \bar{\varphi} - u'\bar{\varphi}) + N(\bar{u}' + v'\bar{\varphi})] dx; \quad (10)$$

здесь  $M^*, Q^*$  и  $N^*$  — внешние моменты и компоненты внешних равнодействующих на торцах стержня.

Из (10), считая  $u, v, \varphi$  и  $\bar{u}, \bar{v}, \bar{\varphi}$  малыми величинами, легко получить известное вариационное уравнение Н. В. Корноухова для продольно-поперечного изгиба (3). Как и в рассмотренной выше трехмерной задаче нетрудно показать, что уравнение квазивиртуальных работ (10) эквивалентно дифференциальным уравнениям равновесия деформированного стержня и статическим граничным условиям на его торцах.

Найдем проекцию перемещения точки  $A$  оси стержня на направление  $S$ . Считаем опоры стержня несмещающимися. Следуя Мору, внешние и внутренние силы возьмем из соответствующего единичного состояния (они отмечены черточкой сверху), а перемещения  $u, v, \varphi$  — из заданного. Принимая во внимание, что в единичном состоянии внутренние силы следует определять по недеформированной схеме конструкции, из (10) находим

$$\bar{I} \cdot \Delta_{as} = \int_0^l \bar{M}_0 \varphi' dx + \int_0^l \bar{Q} (v' - \varphi) dx + \int_0^l \bar{N} u' dx. \quad (11)$$

При малых  $u, v, \varphi$  из (11) вытекает известная в строительной механике формула Мора.

Все рассуждения в наших выводах носят статико-геометрический характер. Мы показали, что уравнение квазивиртуальных работ эквивалентно соответствующим задаче дифференциальным уравнениям равновесия и статическим граничным условиям деформированного тела. Из этого следует, что уравнение квазивиртуальных работ и обобщенная формула Мора могут быть использованы для определения перемещений точек конструкций при любых по величине деформациях и независимо от того, в упругом или упруго-пластическом состоянии находится конструкция. Применение уравнения квазивиртуальных работ и обобщенной формулы Мора к определению перемещений не вносит каких-либо дополнительных погрешностей по сравнению с погрешностями решений, полученных при непосредственном использовании дифференциальных уравнений равновесия и граничных условий, всегда построенных на тех или иных гипотезах.

Новочеркасский политехнический институт  
им. Серго Орджоникидзе

Поступило  
28 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Новожилов, Основы нелинейной теории упругости, Л.—М., 1948.  
<sup>2</sup> Cl. Maxwell, Phil. Mag., 27, 294 (1864). <sup>3</sup> Н. В. Корноухов, Прочность и устойчивость стержневых систем, 1949.

М. Г. КАРИМОВ и В. И. МОРОЗ

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ЭМИССИОННОЙ ЛИНИИ СОЛНЕЧНОЙ КОРОНЫ $\lambda$ 5303 Å ПОСРЕДСТВОМ СПЕКТРОМЕТРА НА ВНЕЗАТМЕННОМ КОРОНОГРАФЕ

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 20 II 1956)

В настоящее время служба эмиссионных линий солнечной короны ведется на всех корональных станциях мира посредством глазомерных оценок интенсивности (либо непосредственно при визуальных наблюдениях, либо по спектрограммам), причем наблюдаются только самые интенсивные линии 5303 и 6374 Å. Весьма заманчива возможность использовать для наблюдений короны вне затмения фотоэлектрическую методику, позволяющую в определенных модификациях измерять очень слабые по сравнению с фоном интенсивности. Единственная удачная попытка фотоэлектрической регистрации корональной линии принадлежит Лию (1), который описал прибор для фотоэлектрической регистрации эмиссионной корональной линии  $\lambda$  5303 Å, так называемый короновизор, представляющий собой комбинацию интерференционно-поляризованного фильтра и модуляционного фотоэлектрического поляриметра; этот прибор производит вычитание интенсивности линии и в непрерывном спектре рассеянного света рядом с линией, причем измеряются очень малые разности. Однако в ряде отношений устройство интерференционно-поляризационным фильтром, подобное короновизору, уступает фотоэлектрическому спектрометру, который, в частности, позволяет получить представление о контуре линии и допускает перестройку в широкой области спектра.

В 1955 г. в Астрофизическом институте АН Казахской ССР В. И. Мороз конструировал фотоэлектрическую приставку к дифракционному спектрографу внезатмленного коронографа (2), превращающую его в автоматический фотоэлектрический спектрометр. Экспериментальная модель фотоэлектрического спектрометра собрана по простейшей схеме (см. рис. 1). В фокальной плоскости камеры движущаяся каретка перемещает вдоль дисперсионной плоскости выходную щель  $S_2$ . На каретке смонтирован за щелью фотоблок с фотоэлектронным умножителем  $\Phi$  и линзой Фабри  $F$ , проектирующей на катод последнего изображение камерного зеркала. Фототок после усиления регистрируется самопишущим миллиамперметром  $\Pi$ . Каретка и бумажная лента самописца, на которой производится запись спектра, перемещаются синхронными двигателями  $M_1$  и  $M_2$ .

В спектрометре используется отечественный фотоумножитель ФЭУ-17. Ток фотоумножителя  $\sim 3 \cdot 10^{-11}$  а, чувствительность  $\sim 1$  а/лм,

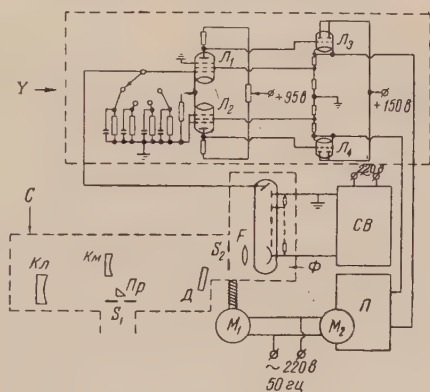


Рис. 1

рабочее напряжение питания 850 в. Напряжение питания подается от выпрямителя с электронным стабилизатором (коэффициент стабилизации  $\sim 0,01\%$ ) СВ. Для спектрометра был специально разработан двухкаскадный дифференциальный усилитель постоянного тока (У). Коэффициент усиления по току при входном сопротивлении  $10^8$  ом, с которым производились рабочие измерения, составляет  $10^7$ . Первый каскад усилителя ( $L_1$  и  $L_2$  — 6 Ж 7), в котором производится усиление по напряжению, представляет собой парафазный усилитель, лампы которого поставлены в режим с малым сеточным током ( $\sim 10^{-11}$  а). Линейность соблюдается до 15 ма на выходе с точностью до 1%. Сочетание большой крутизны и высокой линейности достигается в результате применения в качестве выходного каскада дифференциального катодного повторителя ( $L_3$  и  $L_4$  — 6Н8). Сопротивление нагрузки (самопишущего миллиамперметра) 200 ом. Постоянная времени миллиамперметра 0,3 сек. Чувствительность его 6 ма на всю шкалу. Дрейф нуля усилителя не превышает 0,5 мв/час. Скорость перемещения выходной щели вдоль дисперсии 1 мм/мин, скорость движения ленты самописца 60 мм/мин.

После ряда предварительных испытаний, проводившихся нами с этим фотоэлектрическим спектрометром в 1955 г. на внезатменном коронографе,

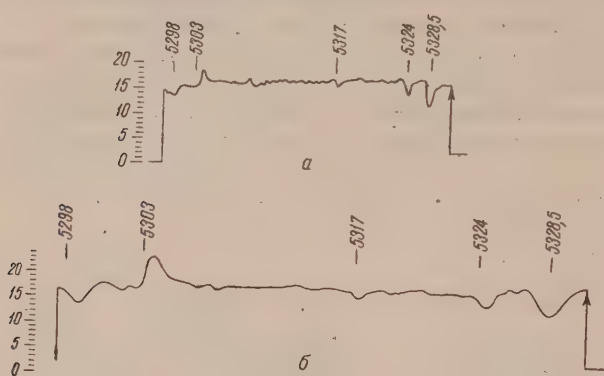


Рис. 2

установленном на базе корональной станции в районе Большого Алма-тинского озера на высоте 2600 м над уровнем моря, в январе 1956 г. были получены регистрограммы с зеленой корональной линией. В конце января четкие фотоэлектрические записи зеленой корональной линии были получены в результате наблюдений с новым спектрографом (кон-

струкции М. Г. Каримова), к которому была присоединена та же фотоэлектрическая приставка. В этом спектрографе (С) после входной щели призма полного внутреннего отражения  $Pr$  отбрасывает свет на коллиматорное зеркало  $Kл$ , диаметр которого 130 мм, фокусное расстояние 500 мм. Призма находится на оптической оси зеркала, благодаря чему значительно уменьшены aberrации косых пучков. О хорошем качестве изображения свидетельствует то, что зеленую линию посредством вспомогательного окуляра можно было каждый раз видеть на фоне фраунгоферова спектра рассеянного света. Дифракционная решетка 60 штр/мм,  $45 \times 65$  мм, работает во втором порядке (где концентрируется 45% света), что дает с камерным зеркалом  $Kм$ , фокусное расстояние которого 500 мм, дисперсию около 15 Å/мм. Масштаб записи при этой дисперсии около 0,25 Å/мм (на ленте самописца). Регистрограммы с зеленой корональной линией получались с прямой входной щелью  $S_1$  шириной 0,04 мм, которая является оптимальной для наблюдения линии  $\lambda$  5303 Å, обладающей, как известно, большой естественной шириной <sup>(3)</sup>. Ширина выходной щели  $S_2$  бралась около 0,02 мм из расчета обеспечения максимальной четкости записи, с одной стороны, и достаточного светового потока, с другой. Ограничение рабочей высоты щелей задается высотой выходной щели, равной 7 мм. Входная щель при фотоэлектрической записи ставилась касательно к краю изображения Солнца. Ближайшее расстояние от щели до края  $1'$ .

На рис. 2 приведена одна из фотоэлектрических записей участка спектра с зеленой корональной линией (а). Запись охватывает несколько десятков ангстрем. Кроме корональной линии 5303 Å, запись содержит фраунгофер-



линии рассеянного света, по которым производится надежное отождествление зеленой эмиссионной корональной линии. Рядом с фотоэлектрической записью приводится микрофотограмма того же участка спектра (б), полученная в результате обработки стандартной спектрограммы службы погоды, снятой в тот же день (26 I) за 1 час перед фотоэлектрической записью. Визуальная оценка интенсивности линии равна 5 баллам в принятой стигмальной шкале. Щель при фотографических наблюдениях имела форму дуги окружности, концентричной изображению Солнца. Позиционный угол  $+51^\circ$  запад.

Экспериментальная модель фотоэлектрического спектрометра, посредством которого получены эти результаты, ни в какой мере не является окончательной. В форме записи как эмиссионной, так и фраунгоферовых линий при сравнении различных записей между собой наблюдается разброс. Этот разброс в основном объясняется колебаниями прозрачности, дрожанием изображения и неточностями гидирования коронографа. Действие последнего фактора можно устранить, применяя фотоэлектрический гид; что же касается первых двух факторов, то надо учесть, что в рабочей области спектрометра не нужно записывать большой участок спектра, а достаточно ограничиться участком  $1,5\text{--}2 \text{ \AA}$ . При этом можно осуществить верстку эмиссионной линии на экране электроннолучевой трубки с большим послесвечением, либо измерять интенсивность линии модуляционным методом, применяя синхронный детектор при достаточной постоянной времени; в обоих случаях влияние указанных факторов будет уменьшено. Для той же цели применим в данном случае и метод компенсационного фотоэлектродетектора (6,7).

Астрофизический институт  
Академии наук КазССР

Поступило  
15 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

В. Lyot, C. R., 231, № 8, 461 (1950). <sup>2</sup> М. Г. Каримов, Изв. Астрофиз. обсерв., 3 (1956). <sup>3</sup> M. Waldmeier, Zs. f. Astrophys., 19, 37 (1939). <sup>4</sup> O. Roberts, Electronics, 100, № 6 (1946). <sup>5</sup> Э. Е. Дубов, Изв. Крымск. обсерв., 18, 155 (1955). <sup>6</sup> P. Guerin, M. Laffineur, C. R., 238, № 17, 1692 (1954). <sup>7</sup> П. Добронравин, В. Б. Никонов, Изв. Крымск. обсерв., 18, 32 (1955).



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Э. Л. БУРШТЕЙН и Л. С. СОЛОВЬЕВ

ДИФФРАКЦИИ КОНЕЧНОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН  
НА ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ПРЕПЯТСТВИИ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 10 II 1956)

Диаграмму направленности плоского раскрыва приходится обычно вычислять приближенно, пренебрегая искажением падающего поля в плоском раскрыве. Так, если раскрыв представляет собой отверстие в плоском экране, то поле в раскрыве отождествляется с полем при отсутствии экрана\*; и в раскрыве является обрез волновода, то поле в раскрыве отождествляется с полем при отсутствии обреза. Точное решение имеется лишь в простейших двумерных случаях падения плоской волны на бесконечную щель в экране <sup>(1)</sup> и излучения плоской волны из системы двух параллельных щелей <sup>(2)</sup>. В настоящей работе, исходя из известных решений двумерных задач о диффракции плоской волны, падающей нормально на цилиндрическое препятствие, и используя метод суперпозиции плоских волн для представления произвольного поля в раскрыве, рассчитывается диффракция пучка конечной ширины на цилиндрическом препятствии. Ограничимся рассмотрением пучка падающих волн, в котором распределение поля в сечении  $z = 0$  (для составляющих  $E_y$  или  $H_y$ ) зависит от координат  $x$  и определяется функцией  $\Phi(x)$  (ось  $Ox$  параллельно образующей цилиндрического препятствия). Распределение поля  $\Phi(x)$  представим интегралом Фурье

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v) e^{ivx} dv, \quad (1)$$

и, после замены  $v = k \sin \beta$  ( $k = \omega/c$ ),

$$\Phi(x) = k \int_C f(\beta) \cos \beta e^{ikx \sin \beta} d\beta, \quad (2)$$

где  $\varphi(v) \equiv f(\beta)$ . Контур интегрирования соединяет в комплексной плоскости точки  $-\pi/2 - i\infty$  и  $\pi/2 + i\infty$ . Если в подинтегральное выражение включить множитель  $e^{ihz \cos \beta}$  (обращающийся в единицу при  $z = 0$ ), то получится разложение падающей волны  $\Phi(x, z)$  по плоским волнам

$$\Phi(x, z) = k \int_C f(\beta) \cos \beta e^{ik(x \sin \beta + z \cos \beta)} d\beta$$

плотностью распределения  $k f(\beta) \cos \beta$ .

\* При этом в зависимости от того, будем ли мы рассчитывать по электрическому магнитному полю в раскрыве, формула Кирхгофа дает различные результаты, что связано с различными приближениями: при расчете по электрическому полю мы пренебрегаем его искажением в раскрыве, при расчете по магнитному полю искажения в раскрыве нет, но зато мы пренебрегаем токами на экране.



Пусть азимутальная составляющая диффрагированного поля ( $E_\varphi$  и  $H_\varphi$ ) при падении плоской волны единичной амплитуды нормально плоскости  $z=0$  представляется известной функцией

$$u_\varphi = F(k, r, \varphi) e^{ikr},$$

где  $r$  и  $\varphi$  — цилиндрические координаты точки наблюдения. Тогда азимутальная составляющая диффрагированного поля при падении плоской волны под углом  $\beta$  к оси  $x$  будет (3)

$$u_\varphi(\beta) = F(k \cos \beta, r, \varphi) e^{ik(x \sin \beta + r \cos \beta)}.$$

Заметим, что если точка наблюдения находится в волновой зоне излучения, то единственной компонентой диффрагированного поля в рассматриваемом случае будет  $u_\varphi$ . Введем расстояние  $R$  от начала координат до точки наблюдения и угол  $\theta$  между направлением  $R$  и плоскостью  $yOz$  согласно формулам

$$r = R \cos \theta, \quad x = R \sin \theta;$$

тогда соотношение (4) переписывается в виде

$$u_\varphi(\beta) = F(k \cos \beta, R \cos \theta, \varphi) e^{ikR \cos(\beta - \theta)}.$$

Очевидно, диффрагированное поле при падении конечного пучка представится интегралом

$$u_\varphi(\theta) = k \int_C f(\beta) \cos \beta u_\varphi(\beta) d\beta.$$

Для поля в волновой зоне (при  $kR \rightarrow \infty$ ) интеграл (6) можно вычислить при помощи метода перевала, что приводит к

$$u_\varphi(\theta) = \sqrt{\frac{2\pi}{kR}} e^{i(kR - \pi/4)} F_1(k \cos \theta, R \cos \theta, \varphi) k \cos \theta \cdot f(\theta).$$

Функция  $f(\theta)$  определяется из обратного к (1) преобразования Фурье

$$f(\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_1(x) e^{-ikx \sin \theta} dx.$$

Формулы (7) и (8) дают точное решение задачи дифракции на препятствии с цилиндрической симметрией для падающей волны, распределение по оси  $x$  которой задается функцией  $\Phi(x)$ .

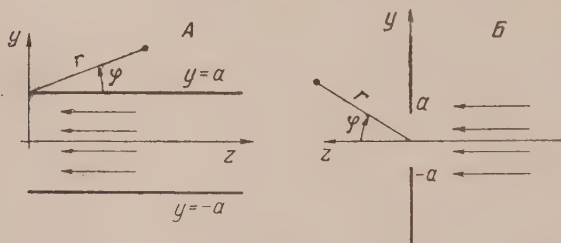


Рис. 1

если известно решение  $F(k, r, \varphi) e^{ikr}$  для дифракции плоской прямой волны.

Применим полученные формулы к задаче дифракции на открытом конце плоского волновода на бесконечной щели в металлическом экране.

1. В монографии Л. А. Вайнштейна (2) приводится выражение для характеристики излучения  $\Sigma(k, \varphi)$  при падении плоской прямой волны  $E_{00}$  на открытый конец плоского волновода

$$\Sigma(k, \varphi) = \frac{cr}{8\pi} |F(k, r, \varphi)|^2.$$

Принятая система координат показана на рис. 1 А. Согласно (9) формулу (7) можно преобразовать к виду

$$|E_\varphi|^2 \equiv |u_\varphi(\theta)|^2 = \frac{16\pi^2 k \cos \theta}{cR^2} \Sigma(k \cos \theta, \varphi) \cdot |f(\theta)|^2.$$

Точное выражение характеристики излучения для падающей волны нулевой амплитуды при  $n < q < n + 1$  имеет вид

$$\Sigma(k, \varphi) = \frac{ca}{4\pi^2} e^{-\pi q (1+\cos \varphi)} \frac{\sin(\pi q \sin \varphi)}{\sin \varphi} \prod_{m=1}^n \frac{q + \gamma_m q \cos \varphi + \gamma_m}{q - \gamma_m q \cos \varphi - \gamma_m} \quad (11)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

где  $q = ka/\pi = 2a/\lambda$ ,  $\gamma_m = \sqrt{q^2 - m^2}$ . Согласно (10) и (11) квадрат модуля поля в волновой зоне при падении на раскрыт конечного пучка представляется формулой

$$|E_\varphi|^2 = \frac{4\pi q \cos \theta}{R^2} e^{-\pi q \cos \theta (1+\cos \varphi)} \frac{\sin(\pi q \cos \theta \sin \varphi)}{\sin \varphi} \times \\ \times \prod_{m=1}^n \frac{q \cos \theta + \gamma_m q \cos \theta \cos \varphi + \gamma_m}{q \cos \theta - \gamma_m q \cos \theta \cos \varphi - \gamma_m} |f(\theta)|^2, \quad (12)$$

где  $\gamma_m = \sqrt{q^2 \cos^2 \theta - m^2}$ , а целое число  $n$  определяется из неравенства  $q \cos \theta < n + 1$ . В частности, при  $0 < q < 1$  формула (12) записывается в виде

$$|E_\varphi|^2 = \frac{4\pi q \cos \theta}{R^2} e^{-\pi q \cos \theta (1+\cos \varphi)} \frac{\sin(\pi q \cos \theta \sin \varphi)}{\sin \varphi} |f(\theta)|^2. \quad (12')$$

Исследуем угловую зависимость характеристики излучения (12) в «главных сечениях».

а) В плоскости магнитного вектора  $xOz$  имеем ( $\varphi = \pi$ )

$$|E|^2 = \frac{q^2 \cos^2 \theta}{R^2} \left| \int \Phi(x) e^{-ikhx \sin \theta} dx \right|^2. \quad (13)$$

В сравнении с обычно используемой формулой здесь входит множитель  $e^{-ikhx \sin \theta}$ . Заметим, что такое же выражение для диаграммы направленности получается для щели в плоском экране, в котором поле (не падающее, а истинное поле) распределено по закону  $\Phi(x)$  (см., например, (4)).

б) В плоскости электрического вектора  $yOz$  характеристика излучения зависит от распределения падающего поля по  $x$  и совпадает с характеристикой излучения нормально падающей волны, подробно исследованной в (2).

2. Согласно А. Зоммерфельду (5), при падении плоской прямой волны на бесконечную узкую щель в бесконечно тонком металлическом экране, с полярizations падающей волны  $\mathbf{E} \parallel Oy$  (см. рис. 1 Б) для азимутальной составляющей электрического поля в волновой зоне имеем

$$E_\varphi = -\frac{i}{2p} \sqrt{\frac{2\pi}{kr}} e^{i(kr - \pi/4)} \left( 1 + \frac{k^2 a^2}{4} \cos^2 \varphi \right), \quad (14)$$

где  $p = \gamma ka/4i$ ,  $\gamma = 1,781 \dots$ . Выражение (14) получено разложением по параметру  $ka$ , причем сравнение с точным решением показывает его применимость для значений  $ka < 2$ .

Подставляя (14) в формулу (7) и сохраняя члены до порядка  $(ka)^2$  включительно, получим для дифракции на щели конечного пучка выражение

$$|E_\varphi|^2 = \frac{4\pi^2}{R^2} \frac{1 + \frac{k^2 a^2}{2} \cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{\pi^2 + 4 \left( \ln \frac{\gamma ka \cos \theta}{4} \right)^2} |f(\theta)|^2. \quad (15)$$

В частности, в плоскости  $xOz$  характеристика излучения имеет вид

$$|E|^2 = \frac{1}{R^2} \frac{1 + \frac{(ka)^2}{2} \cos^2 \theta}{\pi^2 + 4 \left( \ln \frac{\gamma ka \cos \theta}{4} \right)^2} \left| \int \Phi(x) e^{-ikhx \sin \theta} dx \right|^2. \quad (15)$$

Таким образом, строгое рассмотрение задачи о диффракции конечного пучка на узкой щели в плоском экране приводит в плоскости  $H$  к выражению (15'), отличающемуся от получающегося (4) в предположении, что истинное поле в щели совпадает с падающим полем  $\Phi(x)$ ; в последнем случае, как указывалось выше, получается выражение типа (13).

Поступило  
21 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P. Morse, P. Rubenstein, Phys. Rev., 54, 895 (1935). <sup>2</sup> Л. А. Вайштейн, Диффракция электромагнитных и звуковых волн на открытом конце волноводов, 1953. <sup>3</sup> А. И. Потехин, Некоторые задачи диффракции электромагнитных волн, 1948. <sup>4</sup> Г. В. Кисунько, Электродинамика полых систем, 1949. <sup>5</sup> А. Зоммерфельд, Оптика, 1953.



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. С. ГОРЯИНОВ

**ДИФФРАКЦИЯ ПЛОСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ  
НА ПРОВОДЯЩЕМ ЦИЛИНДРЕ**

(Представлено академиком В. А. Фоком 20 II 1956)

Рассмотрим дифракцию в пустоте плоской электромагнитной волны, дающей на бесконечно протяженный идеально проводящий круговой цилиндр, радиус которого  $a$  велик по сравнению с длиной волны  $\lambda$ . Введем цилиндрическую систему координат  $(r, \varphi, z)$  так, чтобы ось  $z$  совпала с осью цилиндра, координату  $\varphi$  будем отсчитывать от положительного направления оси  $x$ , причем  $-\pi \leq \varphi \leq \pi$ .

При прямом падении и  $E$ -поляризации, когда волна распространяется вдоль положительного направления оси  $x$  с единичной амплитудой, вектор электрической напряженности параллелен оси  $z$ , строгое решение для составляющей плотности тока  $j_z$  можно представить в виде интеграла по контуру  $C$ , охватывающему положительную часть вещественной оси комплексного переменного  $v$ :

$$j_z = -\frac{ic}{2\pi^2 ka} \int_C \frac{e^{-i\pi v/2} \cos v\varphi}{H_v^{(1)}(ka) \sin \pi v} dv, \quad (1)$$

где  $k = 2\pi/\lambda$  — волновое число,  $c$  — скорость света,  $H_v^{(1)}$  — функция Ханкеля. В силу нечетности подинтегральной функции контур  $C$  можно заменить на прямую, проходящую параллельно вещественной оси. Следуя подобию, изложенному в фундаментальной работе В. А. Фока (1), вычислим методом стационарной фазы интеграл (1). При этом будем считать, что на главном пути интегрирования справедливо асимптотическое представление Дебая для функции Ханкеля; тогда найдем

$$j_z = \frac{c}{2\pi} \cos \varphi e^{ika \cos \varphi}.$$

По своему выводу это решение, совпадающее с решением геометрической оптики, справедливо лишь для той части освещенной области, где выполняется условие применимости асимптотического представления Дебая, которое в рассматриваемом случае имеет вид  $-\cos \varphi \gg (ka)^{-1/3}$ .

Для нахождения решения в области тени и полутени применим асимптотическое представление функции Ханкеля, приведенное в работе (1), тогда получим

$$j_z = -\frac{ic}{4\pi M} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{i \left( \frac{4\pi+1}{2} \pi + \varphi \right)} f(\xi_{2n+1}) + \sum_{n=0}^{\infty} e^{i \left( \frac{4\pi+1}{2} \pi - \varphi \right)} f(\xi_{2n+2}) \right]. \quad (2)$$

При  $H$ -поляризации, когда вектор магнитной напряженности падающей волны параллелен оси  $z$  и волна распространяется вдоль положи-

тельного направления оси  $x$ , для составляющей  $j_\varphi$  таким же путем находим

$$j_\varphi = -\frac{c}{4\pi} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} e^{ika \left( \frac{4n+1}{2} \pi + \varphi \right)} g(\xi_{2n+1}) + \sum_{n=0}^{\infty} e^{ika \left( \frac{4n+1}{2} \pi - \varphi \right)} g(\xi_{2n+2}) \right]. \quad (3)$$

где  $M = \left( \frac{ka}{2} \right)^{1/2}$ ,  $\xi_{2n+1} = M \left( \frac{4n+1}{2} \pi + \varphi \right)$ ,  $\xi_{2n+2} = M \left( \frac{4n+1}{2} \pi - \varphi \right)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$

Функции  $f(\xi)$ ,  $g(\xi)$  легко табулируются (ср. (2)), их можно представить в виде контурных интегралов:

$$f(\xi) = \frac{1}{V\pi} \int_{\Gamma} \frac{e^{i\xi t}}{w_1(t)} dt, \quad g(\xi) = \frac{1}{V\pi} \int_{\Gamma} \frac{e^{i\xi t}}{w'_1(t)} dt, \quad (4)$$

где  $\Gamma$  — контур, идущий по прямой  $\arg t = 2/3\pi$  от бесконечности к нулю и по вещественной оси от нуля до бесконечности,  $w_1 = u + iv$  — функции Эйри. Функции  $f(\xi)$ ,  $g(\xi)$  убывают по абсолютной величине при возрастании  $\xi$  монотонно, поэтому в (2), (3) главную роль играют члены с отрицательными и малыми положительными аргументами. Первые члены ( $n=0$ ) во вторых суммах выражений (2), (3) с множителями  $f(\xi_2)$ ,  $g(\xi_2)$  являются главными. Они дают ток, непосредственно возбуждаемый на поверхности цилиндра падающей волной, остальные члены в обеих суммах представляют токи, затекающие с освещенной стороны через границы света и тени  $\varphi = \pm \pi/2$  в теневую область. Физический смысл тока, который представляется каким-нибудь членом в (2), (3), легко определяется по экспоненциальному множителю (при этом следует считать, что затекание тока начинается от границ  $\varphi = \pm \pi/2$ ). Можно показать, что решение (2), (3) плавно смыкается с решением геометрической оптики при  $\varphi \approx \pm \pi/2$ . Формулы, выведенные для тока на поверхности цилиндра, уточняют формулы, полученные для любых выпуклых тел В. А. Фоком в работах (2, 3).

Найдем диффрагированное поле в волновой зоне для точки  $(r, \varphi, 0)$  причем  $0 \leq \varphi \leq \pi$ . Вычисляя квадратурами составляющую диффрагированного поля  $E_z$ , найдем

$$E_z = M^2 \frac{e^{i \left( kr - \frac{3\pi}{4} \right)}}{V 2\pi kr} (\sigma_1 + \sigma_2),$$

где

$$\sigma_1 = \int_{-\pi}^{\infty} e^{ika \left[ \frac{\pi}{2} + \varphi' - \cos(\varphi' - \varphi) \right]} f \left( M \left[ \frac{\pi}{2} + \varphi' \right] \right) d\varphi',$$

$$\sigma_2 = \int_{-\infty}^{\pi} e^{ika \left[ \frac{\pi}{2} - \varphi' - \cos(\varphi' - \varphi) \right]} f \left( M \left[ \frac{\pi}{2} - \varphi' \right] \right) d\varphi'.$$

Вычисление интегралов  $\sigma_{1,2}$  проводим уточненным методом стационарной фазы, при котором медленно меняющаяся функция не выносится за знак интеграла. Так как подинтегральная функция аналитическая деформируем путь интегрирования так, чтобы главные участки составляли с вещественной осью (на которой лежат точки стационарной фазы) угол  $\pm \pi/6$ . Представляя функции  $f(\xi)$ ,  $g(\xi)$  через интегралы (4), меняя затем

ядок интегрирования и деформируя нужным образом контур интегрирования, получим приближенно

$$\sigma_{1,2} = -\frac{2V\pi}{M} e^{i\frac{3\pi}{4}} [e^{\pm ika\varphi} \hat{f}(\pm M\varphi) + e^{ika(2\pi \pm \varphi)} \hat{f}(M[2\pi \pm \varphi]) + \dots];$$

где верхние знаки соответствуют  $\sigma_1$ , нижние —  $\sigma_2$ .  
Представим решение в виде

$$E_z = -M^{3/2} \frac{e^{ikr}}{Vkr} e(\varphi, ka);$$

а функцию направленности  $e(\varphi, ka)$  можно записать в форме

$$e(\varphi, ka) = \sqrt{\frac{2}{M}} [e^{ika\varphi} \hat{f}(M\varphi) + e^{-ika\varphi} \hat{f}(-M\varphi) + e^{ika(2\pi + \varphi)} \hat{f}(M[2\pi + \varphi]) + e^{ika(2\pi - \varphi)} \hat{f}(M[2\pi - \varphi]) + \dots]. \quad (5)$$

Для случая  $H$ -поляризации аналогичным путем находим асимптотическое выражение  $z$ -составляющей магнитной напряженности диффракционного поля

$$H_z = -M^{3/2} \frac{e^{ikr}}{Vkr} h(\varphi, ka),$$

$$h(\varphi, ka) = \sqrt{\frac{2}{M}} [e^{ika\varphi} \hat{g}(M\varphi) + e^{-ika\varphi} \hat{g}(-M\varphi) + e^{ika(2\pi + \varphi)} \hat{g}(M[2\pi + \varphi]) + e^{ika(2\pi - \varphi)} \hat{g}(M[2\pi - \varphi]) + \dots]; \quad (6)$$

функции  $\hat{f}(\xi)$ ,  $\hat{g}(\xi)$  являются контурными интегралами:

$$\hat{f}(\xi) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{V\pi} \int_{\Gamma} e^{i\xi t} \frac{v(t)}{w_1(t)} dt, \quad \hat{g}(\xi) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{V\pi} \int_{\Gamma} e^{i\xi t} \frac{v'(t)}{w_1'(t)} dt,$$

которые можно записать в виде, удобном для численного интегрирования

$$\begin{aligned} \hat{f}(\xi) &= \frac{e^{-i\frac{3\pi}{4}}}{2V\pi\xi} + \frac{e^{-i\frac{\pi}{12}}}{V\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi t}{2}(\sqrt{3}+i)} \frac{v(t)}{w_2(t)} dt + \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{V\pi} \int_0^\infty e^{i\xi t} \frac{v(t)}{w_1(t)} dt, \\ \hat{g}(\xi) &= \frac{e^{-i\frac{3\pi}{4}}}{2V\pi\xi} + \frac{e^{-i\frac{\pi}{12}}}{V\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{\xi t}{2}(\sqrt{3}+i)} \frac{v'(t)}{w_2'(t)} dt + \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{V\pi} \int_0^\infty e^{i\xi t} \frac{v'(t)}{w_1'(t)} dt. \end{aligned} \quad (7)$$

Функции, отличающиеся от (7) лишь отсутствием первых слагаемых, использованы в работе (3). Функции  $\hat{f}(\xi)$  и  $\hat{g}(\xi)$  легко могут быть протайпированы.

Первые слагаемые в формулах (5), (6) представляют волны, обогнувшие цилиндр по дуге, равной  $\varphi$  со стороны границы  $\varphi = -\pi/2$ , вторые — волны, отраженных от освещенной части цилиндра; третьи члены — волны, обошедшие в положительном направлении  $\varphi$  от границы  $\varphi = -\pi/2$  дугу  $(2\pi + \varphi)$ ; четвертые члены — волны, обогнувшие границы  $\varphi = \pi/2$  дугу  $(2\pi - \varphi)$  в отрицательном направлении и т. д. Абсолютные величины  $\hat{f}(\xi)$ ,  $\hat{g}(\xi)$  при росте положительного аргумента



убывают, поэтому основной вклад в решения (5), (6) вносят члены с отрицательными и малыми положительными аргументами — первый и вторые члены в (5) и (6).

Формулы (5), (6) выведены для области тени и полутени; для того чтобы они были верны и для освещенной области, их следует писать в виде (ограничиваемся первыми двумя членами, чего вполне достаточно при численных расчетах):

$$e(\varphi, ka) = \sqrt{\frac{2}{M}} \left[ e^{ika\varphi} \hat{f}(M\varphi) + e^{-i2ka \sin \frac{\varphi}{2}} \hat{F}\left(-2M \sin \frac{\varphi}{2}\right) \right],$$

$$h(\varphi, ka) = \sqrt{\frac{2}{M}} \left[ e^{ika\varphi} \hat{g}(M\varphi) + e^{-i2ka \sin \frac{\varphi}{2}} \hat{G}\left(-2M \sin \frac{\varphi}{2}\right) \right],$$

где  $\hat{F}(\xi) = e^{\frac{i}{12}\xi^3} \hat{f}(\xi)$ ;  $\hat{G}(\xi) = e^{\frac{i}{12}\xi^3} \hat{g}(\xi)$ .

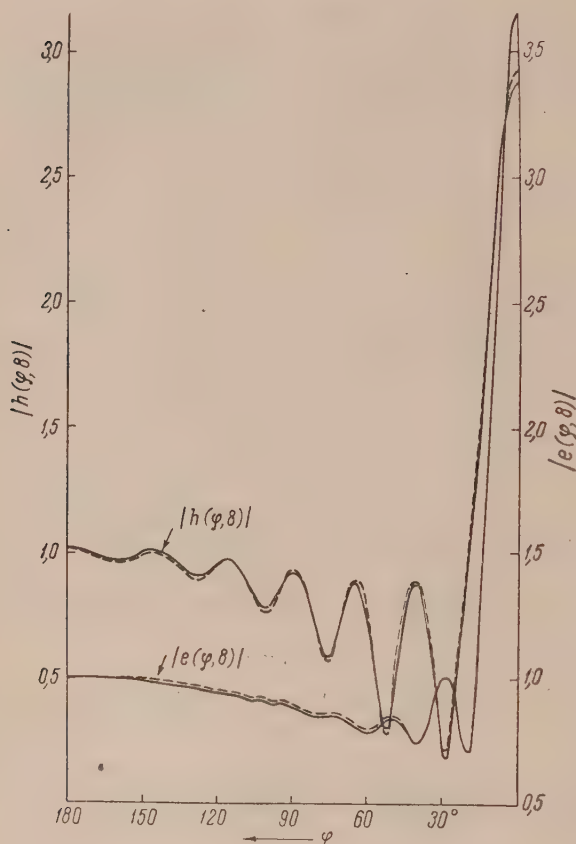


Рис. 1

Эти интерполяционные формулы хорошо смыкаются с асимптотическими формулами (5), (6) с формулами геометрической оптики, и можно удобно пользоваться данными формулами для всех  $\varphi$ , за исключением той небольшой области, где  $M\varphi < 0,2$ , тогда следует пользоваться (5), (6).

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены графики  $|e(\varphi, 8)|$  и  $|h(\varphi, 8)|$ , полученные по асимптотическим формулам (пунктир) и по строгим формулам (сплошная линия). Для  $|e(\varphi, 8)|$  небольшое расхождение наблюдается в области  $45^\circ < \varphi < 160^\circ$ , в остальных областях кривые сливаются. Сравнением полученных приближенных формул со строгими формулами показалось, что при  $ka \geq 5$  получается удовлетворительное согласие, быстро улучшающееся при возрастании  $ka$ . Это объясняется тем, что все асимптотические формулы выведены в предположении, что  $M$  — число большое.

Пользуюсь случаем выразить благодарность Л. А. Вайнштейну за руководство работой.

Поступило  
12 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Фок, Диффракция радиоволн вокруг земной поверхности, М.—Л., 1946.  
<sup>2</sup> В. А. Фок, ЖЭТФ, 15, 12, 693 (1945). <sup>3</sup> В. А. Фок, Усп. физ. наук, 43, 4, 58 (1950).

А. М. БОНЧ-БРУЕВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА НЕЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ  
СВЕТА ОТ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ  
ОТНОСИТЕЛЬНО НАБЛЮДАТЕЛЯ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 15 II 1956)

1. Положение о независимости скорости света в свободном пространстве от движения источника излучения относительно наблюдателя совпадает с представлением о распространении света в неподвижном эфире, и его согласование с принципом относительности движения представляет собой одно из основных положений специальной теории относительности Эйнштейна. Альтернативное предположение, что скорость света определяется как векторная сумма скорости источника относительно наблюдателя и скорости света от неподвижного источника, было положено в основу баллистической теории (1-4) и др.).

Комсток впервые указал на то, что зависимость скорости света от движения источника должна непосредственно проявиться в некоторых законах движения двойных звезд (5). Рассмотрев этот вопрос количественно, Де-Ситтер пришел к выводу о независимости скорости света от скорости движения источника (6). Эта работа вызвала оживленную полемику (7-9), которая была возобновлена более, чем через 10 лет (10-13). Наконец, в 1953 г. было показано, что при предположениях о метрике астрономического пространства (которые, впрочем, нуждаются в серьезном обосновании) обработка наблюдений двойных звезд не приводит к определенным результатам (14). Можно полагать, что постановка надежного прямого опыта, показывающего, что скорость света не зависит от скорости движения источника, имеет смысл вследствие фундаментального значения этого положения.

Это кажется тем более желательным, что до настоящего времени не делаются попытки обходить теорию относительности даже там, где необходимость ее привлечения очевидна. Так, Айвс, которому в 1938 г. удалось наблюдать предсказанный Эйнштейном поперечный эффект Доплера, пытается трактовать это явление на основании доэйнштейновских представлений (15).

2. Схема прямого опыта, поставленного нами по предложению С. И. Вавилова, ясна из рис. 1. Опыт заключается в сравнении времен прохождения светом фиксированного расстояния  $L$  при двух значениях скорости движения источника излучения. Осуществление такого опыта при всей его видимой простоте встречает столь значительные трудности, что до настоящего времени не было сделано попытки его поставить.

Для измерения разности времен прохождения по базе  $L$  света при двух значениях скорости движения источника излучения мы воспользовались новым методом измерения малых промежутков времени. До направления в базу свет модулировался по интенсивности с частотой  $F = 12$  Мгц при помощи дифракционного модулятора со стоячими ультразвуковыми волнами в жидкости (рис. 2 А). Первоначально применялся модулятор с одним

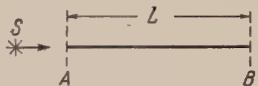


Рис. 1. Схема опыта.  $S$  — движущийся источник излучения

излучением (<sup>16</sup>), а затем модулятор конструкции Ю. В. Попова с двумя излучателями ультразвуковых колебаний (<sup>17</sup>). Фаза модуляции в точке В (рис. 1) запаздывает относительно фазы модуляции света, вышедшего из модулятора, на величину, пропорциональную времени распространения сигнала по базе  $L$ . Поэтому изменение скорости источника излучения в направлении  $AB$  на величину  $v$  приведет по баллистической теории к сдвигу фазы модуляции в точке В на величину

$$\Delta\varphi_6 = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{v}{c} \right), \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны модуляции света. Согласно же релятивистской теории

$$\Delta\varphi_p = 0. \quad (2)$$

Подвижными источниками излучения, как указал Г. С. Ландсберг, могут служить края Солнца. Экваториальная скорость вращения последнего хорошо известна из наблюдений доплеровского смещения спектральных линий и равна  $1,95 \pm 0,01$  км/сек (<sup>18</sup>). Оценивая точность проектирования изображения края Солнца на входную щель нашего модулятора, мы заключили, что последовательное использование в опыте света от правого и левого экваториальных краев Солнца эквивалентно изменению скорости движения источника излучения не менее, чем на 3,5 км/сек.

Длина базы  $L$  была выбрана равной 2000 м (установка была сооружена на территории ГАО АН СССР в Пулковке). При этом, как это следует из

выражения (1),  $\Delta\varphi_6 = 25'$ , что соответствует разнице во временах прохождения базы светом от разных экваториальных краев Солнца  $\Delta t_6 = 75 \cdot 10^{-12}$  сек.

Для обнаружения столь малых сдвигов фазы в опыте была использована фазометрическая часть флуорометра высокой разрешающей силы (<sup>19, 20</sup>). В фазометре приняты меры для устранения специфических погрешностей фазовых измерений, источники которых были выявлены в результате предварительного специального исследования (<sup>21</sup>). На один из входов фазометра подавалось напряжение, снятое с нагрузки фотоэлектронного умножителя, на фотокатод которого падает свет, прошедший по базе (рис. 2 Б).

Рис. 2. Схема установок в начале и конце базы. 1 и 2 — зеркала целостата, 3 — входная щель модулятора, 4 — кювета со стоячими ультразвуковыми волнами, 5 — генератор, питающий излучатель ультразвука, 6 — фотоэлектронный умножитель, 7 — фазометрическое устройство

Опорным сигналом служила вторая гармоника напряжения, подводимого к оптическому модулятору.

В экспериментальной установке были использованы зеркала (зеркало в целостате и возвратное зеркало на базе). Допустимость их применения в описываемом опыте требует специального обоснования, так как последователи баллистических теорий придерживались взглядов, что при отражении света, излучаемого подвижным источником, может измениться (<sup>1-4</sup>). Такое обоснование дает анализ интерференционного опыта Толмена с Солнцем (<sup>3, 4</sup>) и результатов наблюдений скорости вращения Солнца при помощи спектрографа с дифракционной решеткой и целостата, содержащего зеркала.

3. Измерения заключались в наблюдении изменения отсчета прибора на выходе фазометра при направлении на базу света сначала от одного, а затем от второго экваториального краев Солнца, для чего изменялись



положения зеркал целостата. Ориентация экватора Солнца для данного времени дня устанавливалась предварительными наблюдениями. Как было обнаружено, прохождение света по базе в 2000 м сопровождается значительными беспорядочными колебаниями отсчета выходного прибора при неизменном положении зеркал целостата. Повидимому, они связаны с тепловыми свиями в атмосфере, а также с колебаниями зеркал из-за различия в фазах модуляции в разных участках сечения светового пучка<sup>(16)</sup>. Поэтому для получения определенного результата опыта было сделано свыше 1700 измерений разностей фаз при переходе от одного крайнего положения к другому. Для того чтобы избежать систематических погрешностей, попеременно измерялись значения  $\Delta\varphi$  при переходе от левого экваториального края Солнца к правому, а затем при обратном переходе. На рис. 3 приведена диаграмма, иллюстрирующая распределение числа полученных отсчетов по

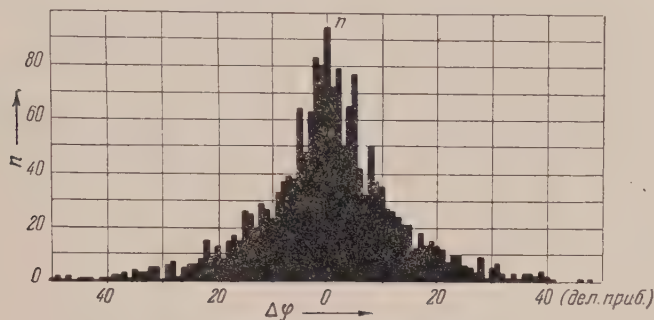


Рис. 3. Диаграмма распределения числа отсчетов  $n$  по значениям наблюдаемых отклонений  $\Delta\varphi$  выходного прибора фазометра при переходе от правого к левому экваториальным краям Солнца. Цена деления прибора  $4,4'$

наблюдаемым отклонениям показаний выходного прибора фазометра (отсчеты, соответствующие переходам от левого экваториального края Солнца к правому, взяты с обратным знаком). Статистическая обработка результатов измерений дает для наиболее вероятного значения измеряемой величины

$$\Delta\varphi_0 = \frac{\sum n \Delta\varphi}{\sum n} = 0,37',$$

что соответствует наиболее вероятному значению разности времен прохождения света по базе  $\Delta t_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$  сек.

Далее для среднеквадратичного отклонения  $\Delta\varphi$  от найденного наиболее вероятного значения имеем

$$\sigma_{\Delta\varphi} = \frac{1}{\sqrt{\sum n}} \sqrt{\frac{\sum n \Delta\varphi^2}{\sum n}} = 1,4'$$

соответственно,  $\sigma_{\Delta t_0} = 5,1 \cdot 10^{-12}$  сек.

Легко видеть, что найденная величина удовлетворяет положению релятивистской теории, а результат, предсказываемый баллистической теорией, лежит далеко за пределами погрешности измерений. Таким образом, первые (насколько нам известно) осуществленный прямой опыт по сравнению скоростей света от источников излучения, движущихся с разными скоростями относительно наблюдателя, является непосредственным подтверждением второго постулата специальной теории относительности.

В проведении описанного опыта большое участие приняли В. И. Широков и В. А. Молчанов, которым я приношу свою благодарность. Пользуюсь также случаем выразить благодарность чл.-корр. АН СССР А. А. Михайло-

ву, проф. В. А. Крату и проф. О. А. Мельникову, за содействие в постановке опыта на территории Главной астрономической обсерватории АН СССР и Ю. В. Попову за сообщение о сконструированном им оптическом модуляторе.

Поступило  
8 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Ritz, Ann. de Chim. et Phys., **13**, 145 (1908). <sup>2</sup> J. Thomson, Phil. Mag., **19**, 301 (1910). <sup>3</sup> O. Stewart, Phys. Rev., **32**, 418 (1911). <sup>4</sup> C. Tolman, Phys. Rev., **35**, 136 (1912). <sup>5</sup> D. Comstock, Phys. Rev., **80**, 267 (1910). <sup>6</sup> W. De-Sitter, Phys. Zs., **14**, 429, 1267 (1913). <sup>7</sup> P. Gutnik, Astr. Nachr., **195**, 4670 (1913). <sup>8</sup> E. Freundlich, Phys. Zs., **14**, 835 (1913). <sup>9</sup> W. Zurhellen, Astr. Nachr., **198**, 1 (1914). <sup>10</sup> W. De-Sitter, Bull. Astr. Inst. Netherlands, **2**, 121, 163 (1924). <sup>11</sup> M. La-Rosa, Zs. f. Phys., **21**, 333 (1924); **34**, 698 (1925). <sup>12</sup> W. Bernheimer, Zs. f. Phys., **36**, 302 (1926). <sup>13</sup> H. Thirring, Zs. f. Phys., **31**, 133 (1925). <sup>14</sup> P. Moore, D. Spenser, JOSA, **43**, 635 (1953). <sup>15</sup> H. Ives, G. Stilwell, JOSA, **28**, 2 (1938). <sup>16</sup> А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов, ЖТФ, **25**, 1653 (1955). <sup>17</sup> Ю. В. Попов, Автореферат диссерт. Точное измерение расстояний по скорости разбегания света, Гос. оптич. инст., Л., 1955. <sup>18</sup> А. А. Белопольский, Бюл. Комиссии по исследованию Солнца, № 9, 5 (1934). <sup>19</sup> А. М. Бонч-Бруевич, В. И. Широков, В. А. Молчанов, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, № 5 (1956). <sup>20</sup> А. М. Бонч-Бруевич, Усп. физ. наук, № 1 (1956). <sup>21</sup> А. М. Бонч-Бруевич, В. И. Широков, ЖТФ, **25**, 1825 (1955).

Л. К. ЗАРЕМБО, В. А. КРАСИЛЬНИКОВ и В. В. ШКЛОВСКАЯ-КОРДИ

## ИСКАЖЕНИИ ФОРМЫ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНЫ КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ В ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 2 III 1956)

1. Некоторые нелинейные эффекты в жидкостях — кавитация, акустические течения, радиационное давление — довольно хорошо исследованы. В последнее время появилось несколько работ по новым нелинейным акустическим эффектам в жидкостях. В работе Г. Д. Михайлова <sup>(1)</sup> было осуществлено «смещение» двух ультразвуковых волн, в результате которого наблюдалось возникновение суммарной и разностной частот. В работе Фокса и Уоллеса <sup>(2)</sup> было сделано предположение о возможности увеличения поглощения, наблюдаемого при увеличении интенсивности ультразвука, за счет нелинейности уравнения движения и соотношения между плотностью и давлением в волне конечной амплитуды и связанного с этим возникновение гармоник. А. Г. Горелик и В. А. Зверев <sup>(3)</sup> наблюдали амплитудную и фазовую модуляцию ультразвука звуком в воде.

Поскольку возникновение гармоник определяется в некоторой мере величине коэффициента поглощения волны конечной амплитуды в жидкости и, насколько нам известно, в жидкостях гармоник не наблюдались, представлялось интересным непосредственное их наблюдение. Это сообщение посвящено вопросу экспериментального исследования поведения гармоник в волне конечной амплитуды, распространяющейся в жидкости.

2. Измерения амплитуд второй и третьей гармоник проводились в водопроводной воде и амплитуды второй гармоники — в трансформаторном масле\*. Качественные наблюдения второй гармоники были сделаны в метиловом спирте и глицерине. Жидкости помещались в плексигласовую ванну  $10 \times 10 \times 11$  см, заглушенной в конце слоем стеклянной ваты толщиной 1 см; боковые стенки и дно ванны были затянуты листами белой вакуумной бумаги. Излучателем служила круглая кварцевая пластинка с воздушной подушкой на нерабочей стороне; диаметр пластинки 2,5 см; диаметр серебряного покрытия, нанесенного испарением в вакууме, 2,3 см. Кварц был индуктивно связан с выходным контуром генератора, имеющего высокоомную мощность 350 вт. Пластинка возбуждалась на основной частоте 5 Мгц. Частота генератора стабилизировалась кварцевым стабилизатором задающего каскада. В качестве приемников ультразвука на основной частоте и частотах гармоник использовались резонансные кварцевые пластины на 1,5; 3,0; и 4,5 Мгц с диаметром серебрения 3,7 см. Напряжение с приемников усиливалось соответствующими резонансными усилителями. Полосы пропускания усилителей не превышали  $\pm 50$  кгц; коэффициенты усиления для усилителя на 1,5 Мгц — 20; для 3,0 Мгц — 50; для 4,5 Мгц — 100; усилители при измерениях работали в линейном режиме. Напряжение выхода усилителя подавалось на осциллограф и катодный вольтметр.

Кварцевые пластинки с основными частотами, равными частотам гармо-

\* Представляется возможным также измерение гармоник с более высокими номерами.



ник, «непрозрачны» для волны основной частоты, что приводило к образованию стоячей волны. Образование системы отраженных от приемника и излучателя волн основной частоты исключает возможность определения зависимости амплитуды гармоники от пути, пройденного волной.

Для устранения стоячих волн использовалось два метода. а) Между излучателем и приемником помещался акустический фильтр, «прозрачный» в некоторой мере для измеряемой частоты и отражающий под некоторым углом волны других частот. Для этих целей применялась медная пластинка толщиной 0,45 мм и размером  $9 \times 9$  см, устанавливаемая в ультразвуковом пучке под углом, при котором наблюдалась максимальная «прозрачность».

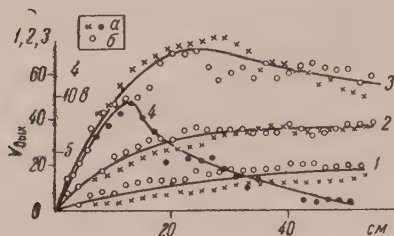


Рис. 1

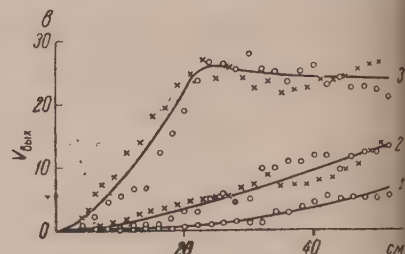


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость амплитуды акустического давления второй гармоники от расстояния до излучателя: 1—3 — в воде: 1 —  $V = 500$  в ( $I_{10} = 0,5$  вт/см<sup>2</sup>,  $p_{10} = 1,25$  атм); 2 —  $V = 1$  кв ( $I_{10} = 2$  вт/см<sup>2</sup>,  $p_{10} = 2,45$  атм); 3 —  $V = 2$  кв ( $I_{10} = 7,8$  вт/см<sup>2</sup>,  $p_{10} = 4,9$  атм); 4 — в трансформаторном масле,  $V = 2$  кв ( $I_{10} = 7,8$  вт/см<sup>2</sup>,  $p_{10} \approx 4,9$  атм.). а — измерения с фильтром-пластинкой; б — измерения с приемником, затянутым резиной

Рис. 2. Зависимость амплитуды акустического давления третьей гармоники в воде от расстояния до излучателя: 1 —  $V = 500$  в; 2 —  $V = 1$  кв; 3 —  $V = 2$  кв

по давлению для измеряемой гармоники. Система акустический фильтр — резонансный приемник — резонансный усилитель представляла собой спектральный анализатор на фиксированные линии «акустического спектра». Измерения проводились при фиксированных положениях излучателя и приемника, передвигался фильтр. Амплитуда гармоник в месте расположения фильтра определялась путем пересчета значений, полученных на приемнике. При пересчете использовались значения коэффициента поглощения для волны малой амплитуды, так как максимальная интенсивность гармоники за фильтром не превышала десятых долей вт/см<sup>2</sup>. б) Во втором методе приемник затягивался листом белой вакуумной резины. Это хотя и приводило к уменьшению чувствительности приемника, однако существенно уменьшало отраженную волну. Результаты измерений тем и другим методом удовлетворительно совпадают.

Следует отметить, что при измерениях особое внимание уделялось строгой параллельности приемника фронту ультразвуковой волны. Кроме того при измерениях в воде значительное влияние на амплитуду принимаемого сигнала оказывали пузырьки воздуха, выделяющиеся в процессе работы на поверхности приемника, фильтра, излучателя и на боковых стенках ванны. В процессе работы пузырьки систематически удалялись.

Зависимость амплитуды второй гармоники при различных напряжениях на кварце  $V$  от расстояния до излучателя в воде и трансформаторном масле приведены на рис. 1. На рис. 2 показана зависимость третьей гармоники от расстояния в воде. По оси ординат на рис. 1 и 2 отложены показания катодного вольтметра, пропорциональные акустическому давлению. Относительная ошибка этих измерений не превышает  $\pm 5\%$  при напряжениях на кварце до  $\sim 1$  кв и  $\pm 10\%$  для более высоких напряжений.

Абсолютные измерения интенсивностей гармоник проводились в вольтметре при напряжении на кварце 2 кв (интенсивность вблизи кварца  $I_{10} = 7,8$  вт/см<sup>2</sup>) с использованием медного фильтра-пластинки. Интенсив-

ти гармоник оказались равными: на расстоянии 40 см от излучателя  $I_1 = 3$  вт/см<sup>2</sup>,  $I_2 = 0,33$  вт/см<sup>2</sup>,  $I_3 = 0,19$  вт/см<sup>2</sup>; на расстоянии 20 см  $I_1 = 5$  вт/см<sup>2</sup>,  $I_2 = 0,30$  вт/см<sup>2</sup>,  $I_3 = 0,19$  вт/см<sup>2</sup>. При этих измерениях наблюдалась неполная «прозрачность» фильтра для измеряемой гармоники и некоторое пропускание фильтром волны основной частоты и другой гармоники. Относительная ошибка абсолютных измерений  $\pm 20\%$ .

В метиловом спирте и глицерине вторая гармоника наблюдалась только естественно, так как амплитуда принимаемого сигнала хаотически меняется, особенно при напряжении на кварце  $\sim 1$  кв и выше. Причина этого выяснена.

3. Появление гармоник в жидкости возможно как из-за нелинейности движения, так и из-за нелинейности соотношения между давлением и плотностью при адиабатическом процессе. Сравнивая вслед за (2) уравнение адиабаты для газа

$$p = p_0 (\rho/\rho_0)^\gamma \cong p_0 + p_0 \gamma (\rho - \rho_0)/\rho_0 + \gamma(\gamma - 1) p_0 (\rho - \rho_0)^2 / 2\rho_0^2$$

уравнением для жидкости

$$p = p_0 + A(\rho - \rho_0)/\rho_0 + B(\rho - \rho_0)^2 / 2\rho_0^2,$$

приходим к выводу, что решение нелинейных уравнений для газа в случае плоской волны конечной амплитуды, распространяющейся в среде без потерь, могут быть использованы в применении к жидкости, если заменить  $\gamma$  на  $B/A + 1$ . Тогда амплитуды второй и третьей гармоники будут:

$$p_2 = (B/A + 2) \omega x p_{10}^2 / 4\rho_0 c_0^3; \quad p_3 = 3[(B/A + 2) \omega x]^2 p_{10}^3 / 16(\rho_0 c_0^3)^2.$$

Поскольку для жидкостей  $B/A = 6 - 10$  (4)\*, в то время как для газов  $1,3 - 1,6$ , нелинейность соотношения между давлением и плотностью жидкости имеет большее относительное значение для искажения формы волны в процессе распространения в жидкостях, чем в газах. Как следует из рис. 1 и 2, вблизи от излучателя вторая гармоника  $\sim x$ ; третья  $\sim x^2$ ; при  $x = \text{const}$  до напряжений  $\sim 1,5$  кв для второй гармоники хорошо выполняется зависимость  $p_2 \sim V^2 \sim p_{10}^2$ , что качественно согласуется с зависимостью  $p_2$  от  $p_{10}$ .

Однако приведенными соотношениями можно пользоваться только на больших расстояниях от излучателя, когда можно пренебречь потерями энергии в результате поглощения. В среде с диссипативными потерями, что было показано в (5, 2), возможна стабилизация гармоники в том случае, когда поглощение компенсирует увеличение энергии гармоники за счет энергии основной волны. На расстояниях, близких к определенному экспериментально расстоянию стабилизации, приведенные соотношения дают сильно завышенные значения амплитуд давления гармоник, которые качественные соотношения для среды с потерями могут быть учтены введением поглощения в решения уравнений для среды без потерь, как это было сделано в (6). Тогда расстояние стабилизации  $n$ -й гармоники  $x'_n$  определяется из условия:  $dp_n/dx|_{x=x'_n} = 0$ . Определенное

таким образом расстояние стабилизации второй гармоники оказывается равным  $x'_2 = 1/6 \alpha_1$ , где  $\alpha_1$  — коэффициент поглощения (по давлению) для волны основной частоты малой амплитуды (предполагалось, что коэффициент поглощения второй гармоники  $\alpha_2 = 4\alpha_1$ ). Из этого соотношения следует, что: 1) при более высоких частотах основной волны расстояние стабилизации меньше; 2) в более вязких жидкостях расстояние стабилизации меньше, что качественно подтверждается при сравнении измерений

\* Следует отметить, что приведенные значения  $B/A$  являются изотермическими.

в трансформаторном масле и в воде; 3) расстояние стабилизации не зависит от интенсивности. Впрочем, значения расстояния стабилизации в воде, полученные из  $\chi'_2 = 1/6\alpha_1$  с использованием  $\alpha_1 = 23 \cdot 10^{-17} \text{ в}^2$ , на порядок превышают экспериментальные, что связано с предположением о потере энергии волной основной частоты только за счет диссипативных потерь. При определении зависимости  $p_2 = p_2(x)$  <sup>(6)</sup> потери энергии волной основной частоты на образование гармоник не учитывались. Если воспользоваться для определения расстояния стабилизации экспериментальным коэффициентом поглощения в воде, из приведенного соотношения для  $\chi'_2$  можно получить значение, по порядку величины совпадающее с экспериментальным.

В заключение отметим, что искажение формы звуковой волны и связанное с ним образование гармоник хорошо известны для случая газов. Существует распространенное мнение, что для жидкостей при средних интенсивностях ультразвука эти искажения из-за большого значения внутреннего давления в жидкостях должны быть крайне малыми. Однако, как показывают проведенные измерения, амплитуды гармоник ультразвуковой волны средней интенсивности весьма значительны, что объясняется небольшим затуханием ультразвуковой волны в жидкостях по сравнению с газами и вследствие этого «накапливанием» искажения формы, вызванного нелинейными эффектами, по мере распространения волны.

Лаборатория анизотропных структур  
Академии наук СССР

Поступило  
28 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА .

- <sup>1</sup> Г. Д. Михайлов, ДАН, 89, № 4, 663 (1953). <sup>2</sup> Ф. Е. Фох, W. A. Walsace, J. Acoust. Soc. Am., 26, No. 6, 994 (1954). <sup>3</sup> А. Г. Горелик, В. А. Зварев, Акустич. журн., 1, № 4, 339 (1955). <sup>4</sup> М. Корнфельд, Упругость и пластичность жидкостей, 1951. <sup>5</sup> R. D. Fay, J. Acoust. Soc. Am., 3, No. 2, 222 (1933). <sup>6</sup> A. L. Thurais, R. T. Jenkins, H. T. O'Neil, Bell Syst. Techn. J., 14, No. 1, 159 (1935).



Д. Н. ЗУБАРЕВ

# ОБОБЩЕНИЕ МЕТОДА ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 I 1956)

Для описания системы взаимодействующих электронов в плазме удобно ввести коллективные переменные — фурье-компоненты оператора плотности частиц  $(^1, ^2)$ . В этих переменных удается отделить коллективную часть движения частиц, т. е. плазменные колебания. Наличие коллективных движений характерно не только для плазмы, а вообще для ферми- и бозе-газов  $(^6)$ . За последнее время появилось значительное число работ, посвященных коллективной модели ядра  $(^7-^{11})$ , в которых сделана попытка построить модель ядра, естественно обобщающую боровскую капельную модель ядерных оболочек. Нетрудно заметить, что проблемы, возникающие в разработке коллективной модели ядра, тесно связаны с методами коллективных переменных. Действительно, ядро обладает, с одной стороны, свойствами коллективных движений, которые выявляются в капельной модели ядра, с другой стороны, характеризуется индивидуальными движениями нуклонов, которые описываются моделью ядерных оболочек. Следовательно, здесь также возникает проблема выделения коллективных движений  $(^{10}, ^{11})$ . В настоящей работе мы покажем, что метод дополнительных переменных  $(^4)$  может быть обобщен таким образом, что оказывается применимым не только к неидеальным ферми- и бозе-газам, но и к коллективной модели ядра.

Пусть квантовомеханическая система из  $N$  ферми-частиц описывается координатами частиц  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ . Попытаемся выделить некоторые коллективные движения этой системы, по возможности общего характера. Затем прежде всего, что оператор плотности числа частиц имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{1 \leq j \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Коэффициенты Фурье от  $\rho(\mathbf{r})$  по некоторой полной ортогональной системе функций  $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$  будут

$$\rho_\lambda = \sum_{1 \leq j \leq N} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) \quad (\lambda < \lambda_0), \quad (2)$$

— симметричные функции от координат частиц. Величины  $\rho_\lambda$  можно рассматривать как некоторые дополнительные переменные, описывающие коллективные движения системы.

Допустим, что  $\rho_0 = \text{const}$ , и будем полагать  $\lambda \neq 0$ . Кроме того, заметим, что мы рассматриваем  $\rho_\lambda$  лишь для  $\lambda < \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  — некоторое предельное значение  $\lambda$ . Это связано с тем, что коллективное движение не может иметь слишком короткой длины волны, например, меньше, чем среднее расстояние между частицами. Выбор системы  $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$  определяется характером рассматриваемой системы. Например, для газа в большом

объеме удобно выбрать для  $\varphi_\lambda$  плоские волны  $\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r})}$ . Поэтому в работах <sup>(2, 4)</sup> в качестве коллективных переменных выбирались

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r}_j)}, \quad k \leq k_0 \quad (k \neq 0). \quad (3)$$

Допустим, что волновая функция системы зависит от переменных  $\mathbf{r}$  не только явным образом, но и неявно, через  $\rho_\lambda$ :  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N | \dots \rho_\lambda \dots)$ . Таким образом, число переменных больше числа частиц, но это не вносит существенных усложнений; связь  $\rho_\lambda$  с координатами частиц является дополнительным условием, которое можно учесть при вычислении средних.

Запишем гамильтониан системы

$$H = \sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq j_2} \Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|) \quad (4)$$

в этом представлении, которое мы будем называть  $(\mathbf{r}, \rho_\lambda)$ -представлением. Для этого нужно учитывать при дифференцировании функции  $\Psi$ , что она зависит от координат  $\mathbf{r}_j$  как явным, так и неявным образом, и выразить энергию взаимодействия через переменные  $\rho_\lambda$ .

Выразим потенциальную энергию взаимодействия частиц

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j_1 \neq j_2} \Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|) \quad (5)$$

через переменные  $\rho_\lambda$ . Для этого разложим  $\Phi(|\mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_{j_2}|)$  в ряд по  $\varphi_\lambda(\mathbf{r}_{j_1}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_{j_2})$ :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda', j_1, j_2} c_{\lambda\lambda'} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_{j_1}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_{j_2}) - \frac{N\Phi(0)}{2}. \quad (6)$$

Окончательно при помощи (2) будем иметь:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' \leq \lambda_0} c_{\lambda\lambda'} \rho_\lambda \rho_{\lambda'} + N\varphi_0 \sum_{\lambda < \lambda_0} c_{\lambda 0} \rho_\lambda + \sum_{\lambda < \lambda_0, \lambda' > \lambda_0, j} c_{\lambda\lambda'} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_j) \rho_\lambda + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' > \lambda_0, j_1, j_2} c_{\lambda\lambda'} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_{j_1}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_{j_2}) + N\varphi_0 \sum_{\lambda > \lambda_0, j} c_{\lambda 0} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) + \frac{N^2}{2} c_{00} \varphi_0^2 - \frac{N\Phi(0)}{2}. \quad (7)$$

Таким образом, энергия взаимодействия является квадратичной формой переменных  $\rho_\lambda$ . Это имеет место не только при частном выборе дополнительных переменных (3), как было показано в <sup>(2, 4)</sup>, но и в общем случае для переменных типа (2).

Для гамильтониана системы в  $(\mathbf{r}, \rho_\lambda)$ -представлении при использовании (7) получим выражение

$$H = E_0 + H_F + H_B + H_{FB}, \quad (8)$$

где

$$E_0 = \frac{N^2}{2} c_{00} \varphi_0^2 - \frac{N\Phi(0)}{2}; \quad (8a)$$

$$H_F = \sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} + N\varphi_0 \sum_{\lambda > \lambda_0, j} c_{\lambda 0} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda' > \lambda_0, j_1, j_2} c_{\lambda\lambda'} \varphi_\lambda(\mathbf{r}_{j_1}) \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_{j_2}); \quad (8b)$$

$$H_B = \sum_{\lambda < \lambda_0} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ A_{\lambda}^0 N \varphi_0 + \sum_{\mu < \lambda_0} A_{\lambda}^{\mu} \rho_{\mu} \right] \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}} + c_{\lambda 0} N \varphi_0 \rho_{\lambda} \right\} +$$

$$+ \sum_{\lambda, \lambda' < \lambda_0} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ B_{\lambda \lambda'}^0 N \varphi_0 + \sum_{\mu < \lambda_0} B_{\lambda \lambda'}^{\mu} \rho_{\mu} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\lambda} \partial \rho_{\lambda'}} + \frac{1}{2} c_{\lambda \lambda'} \rho_{\lambda} \rho_{\lambda'} \right\}; \quad (8B)$$

$$H_{FB} = - \sum_{j, \lambda < \lambda_0} \frac{\hbar^2}{m} \left\{ (\nabla_j \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) \nabla_j') + \frac{1}{2} \sum_{\mu < \lambda_0} A_{\lambda}^{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}} +$$

$$+ \sum_{\lambda < \lambda_0, \lambda' > \lambda_0, j} c_{\lambda \lambda'} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_j) \rho_{\lambda} - \sum_{\lambda, \lambda' < \lambda_0, \mu > \lambda_0, j} \frac{\hbar^2}{2m} B_{\lambda \lambda'}^{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\lambda} \partial \rho_{\lambda'}}. \quad (8r)$$

где  $A_{\lambda}^0, B_{\lambda \lambda'}^{\mu}$  — коэффициенты разложения:

$$\nabla^2 \varphi_{\lambda} = A_{\lambda}^0 \varphi_0 + \sum_{\mu \neq 0} A_{\lambda}^{\mu} \varphi_{\mu}, \quad (\nabla \varphi_{\lambda} \nabla \varphi_{\lambda'}) = B_{\lambda \lambda'}^0 \varphi_0 + \sum_{\mu \neq 0} B_{\lambda \lambda'}^{\mu} \varphi_{\mu}. \quad (9)$$

Отдельные члены гамильтониана (8) имеют следующий смысл:  $E_0$  — постоянный член, входящий в энергию нижнего состояния;  $H_F$  — гамильтониан индивидуальных степеней свободы, второй его член имеет смысл некоторого внешнего поля, а третий член — близкая часть энергии взаимодействия;  $H_B$  — гамильтониан коллективных степеней свободы;  $H_{FB}$  — оператор взаимодействия между коллективными и индивидуальными степенями свободы. Таким образом, мы показали, что в гамильтониане взаимодействующих частиц можно выделить часть, зависящую лишь от переменных  $\rho_{\lambda}$  и представляющую собой гамильтониан коллективных степеней свободы, что для частного выбора дополнительных переменных было выполнено в работах (2, 4).

Форма гамильтониана (8) не является единственно возможной формой. Мы можем заменить в отдельных членах гамильтониана переменную  $\rho_{\lambda}$  выражением через координаты частиц (2) и получить таким образом другое, эквивалентное представление гамильтониана в дополнительных переменных.

Можно, например, оператор

$$\sum_{\lambda, \mu < \lambda_0} \frac{-\hbar^2}{2m} A_{\lambda}^{\mu} \rho_{\mu} \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}} = \sum_{\lambda, \mu < \lambda_0, j} -\frac{\hbar^2}{2m} A_{\lambda}^{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}},$$

входящий в  $H_B$ , отнести к члену  $H_{FB}$ . Тогда члены гамильтониана  $H_B$  и  $H_{FB}$  принимают вид;

$$H_B = \sum_{\lambda < \lambda_0} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} A_{\lambda}^0 N \varphi_0 \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}} + c_{\lambda 0} N \varphi_0 \rho_{\lambda} \right\} +$$

$$+ \sum_{\lambda, \lambda' < \lambda_0} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ B_{\lambda \lambda'}^0 N \varphi_0 + \sum_{\mu < \lambda_0} B_{\lambda \lambda'}^{\mu} \rho_{\mu} \right] \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\lambda} \partial \rho_{\lambda'}} + \frac{1}{2} c_{\lambda \lambda'} \rho_{\lambda} \rho_{\lambda'} \right\}; \quad (10)$$

$$H_{FB} = - \sum_{\lambda < \lambda_0, j} \frac{\hbar^2}{m} \left\{ (\nabla_j \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) \nabla_j') + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 0} A_{\lambda}^{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) \right\} \frac{\partial}{\partial \rho_{\lambda}} +$$

$$+ \sum_{\lambda < \lambda_0, \lambda' > \lambda_0, j} c_{\lambda \lambda'} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_j) \rho_{\lambda} - \sum_{\lambda, \lambda' < \lambda_0, \mu > \lambda_0, j} \frac{\hbar^2}{2m} B_{\lambda \lambda'}^{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}_j) \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\lambda} \partial \rho_{\lambda'}}. \quad (11)$$



Форма гамильтониана (14) для переменных (3) соответствует работе автора (4), форма (M), (12) — работе Бома и Пайнса (2). Представление (9) обладает тем преимуществом, что в нем большее число членов выражено через дополнительные переменные, поэтому для плазмы дисперсия получается уже в нулевом приближении, однако представление (10), (11) несколько проще, например, в переменных (3) квадратичная часть  $H_0$  оказывается диагональной.

Оператор  $H_B$  может быть приведен к диагональному виду. Таким образом, в гамильтониане взаимодействующих частиц могут быть выделены элементарные возбуждения бозевского типа, представляющие коллективные движения.

Изложенный выше общий метод выделения коллективных движений представляет интерес в связи с разработкой коллективной модели ядра (7-10). Поверхностные колебания ядра в модели несжимаемой жидкой капли, как показано Бором и Мотельсоном (8), описываются коллективными переменными:

$$\alpha_{lm} = \frac{4\pi}{3A} \sum_{1 \leq j \leq N} \left( \frac{r_j}{R_0} \right)^l Y_{lm}^*(\vartheta_j, \varphi_j), \quad (12)$$

где  $Y_{lm}$  — сферическая функция,  $A$  — атомный вес,  $R_0$  — радиус ядра. Если учитывать также сжимаемость ядра, которая приводит к объемным колебаниям, то нужно ввести коллективные переменные более общего типа:

$$\alpha_{klm} = \sum_{1 \leq j \leq N} f_{kl}(\mathbf{r}_j) Y_{lm}^*(\vartheta_j, \varphi_j), \quad (13)$$

где квантовое число  $k$  характеризует объемные колебания ядра. Коллективные переменные типа (13) могут быть выведены общим методом, изложенным в настоящей статье.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность академику Н. Н. Боголюбову за обсуждение работы и ряд ценных замечаний.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev., 82, 625 (1951). <sup>2</sup> D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev., 92, 609 (1953). <sup>3</sup> S. Tomonaga, Progr. Theor. Phys., 5, 544 (1950). <sup>4</sup> Д. Н. Зубарев, ЖЭТФ, 25, 548 (1953). <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, ЖЭТФ, 28, 129 (1955). <sup>6</sup> R. P. Feynman, Phys. Rev., 94, 262 (1954). <sup>7</sup> A. Bohr, Dan. Mat., Fys. Medd., 26, No. 14 (1952). <sup>8</sup> A. Bohr, B. Mottelson, Dan. Mat., Fys. Medd., 27, No. 16 (1953). <sup>9</sup> G. Süssmann, Zs. f. Phys., 139, 54 (1954). <sup>10</sup> Т. Магумогу, J. Yukawa, Tanaka, Progr. Theor. Phys., 13, 44 (1955). <sup>11</sup> S. Tomonaga, Progr. Theor. Phys., 13, 467 (1955).

В. Г. ЗУБОВ и М. М. ФИРСОВА

# ОБ УПРУГИХ СВОЙСТВАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО $\beta$ -КВАРЦА

(Представлено академиком И. К. Кикоиным 22 II 1956)

1. Значения и температурный ход адиабатических упругих постоянных кварца выше точки  $\alpha$  —  $\beta$ -перехода детально не исследовались. В работе Остерберга и Куксона <sup>(1)</sup> было определено значение  $C_{44}$  при температуре  $600^\circ$ , в работе Атанасова и Каммера <sup>(2)</sup> даны значения всех постоянных при той же температуре и, кроме того, ход  $C_{44}$  в интервале температур  $575$ — $630^\circ$ . Эти работы дают не согласующиеся между собой значения для постоянной  $C_{44}$ .

В настоящей работе излагаются результаты измерения температурного хода адиабатических упругих постоянных  $\beta$ -кварца по методу Бергмана — Шефера <sup>(3)</sup> в интервале температур  $578$ — $635^\circ$ .

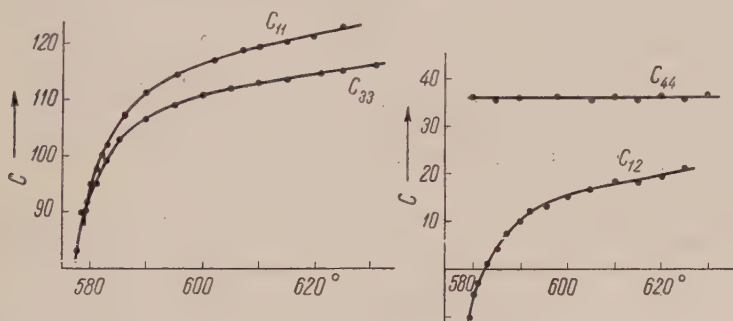


Рис. 1

2. Измерения проводились на установке, описанной в <sup>(4)</sup>. Достаточная однородность температурного поля печи позволила успешно проводить через точку фазового перехода кубические образцы кварца размером  $10 \times 20 \times 20$  мм. Каждый из образцов проводился через точку фазового перехода многократно в обоих направлениях с полным сохранением его упругих свойств.

Процесс фазового перехода наблюдался теневым методом. При этом были фотографированы все стадии возникновения центров образования новой фазы и движения границы раздела фаз в образце.

Пьезоэлектрическая активность кварца после фазового перехода оказалась настолько высокой, что удалось получить полные дифракционные картины при наблюдении по трем главным осям кристалла.

Значительное упрощение расчетных уравнений, связанное с повышением симметрии кварца после перехода, и достаточная полнота дифракционных картин позволили осуществить независимые и непосредственные измерения всех упругих постоянных  $\beta$ -кварца в указанном интервале температур и получить значения всех постоянных с погрешностями, не превышающими 1%, за исключением  $C_{13}$ , для которой погрешность несколько выше.

3. Результаты измерений постоянных  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  и  $C_{12}$  представлены на рис. 1, из которого видно, что постоянные  $C_{11}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{12}$  с повышением температуры монотонно возрастают,  $C_{44}$  сохраняет свое значение постоянным в пределах ошибок измерения. При температуре, близкой к  $580^\circ$ ,  $C_{11}$  становится равным  $C_{33}$ , в этой же области  $C_{12}$  меняет свой знак, проходя через нуль. Соотношение температурных коэффициентов постоянных  $C_{11}$  и  $C_{12}$  сохраняется все время таким, что постоянная  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  монотонно и медленно возрастает от значений  $50 \cdot 10^{10}$  до  $51 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>. Постоянная  $C_{13}$  также растет от значения  $17 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> при температуре, близкой к  $580^\circ$ , до  $36 \cdot 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup> при  $615-620^\circ$ .

Полученные в настоящей работе значения  $C_{44}$  и  $C_{66}$  для температуры  $600^\circ$  в пределах ошибок измерения совпадают с данными Атанасова и Каммера, что подтверждает выводы Атанасова и Каммера об ошибочности данных Остерберга и Куксона.

Перье и Де-Мандро <sup>(5)</sup> статическим методом проследили температурный ход изотермических модулей. Сопоставление полученных значений и температурного хода  $C_{11}$  и  $C_{33}$  со значениями этих величин, рассчитанными по работе Перье и Де-Мандро, дает удовлетворительное согласование результатов и показывает, что температурный ход адиабатических постоянных подобен ходу изотермических постоянных.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с повышением температуры ни одна из упругих постоянных  $\beta$ -кварца не убывает и что упругость его в общем растет вместе с ростом температуры.

4. Применение метода Бергмана — Шефера дало возможность осуществить независимое измерение всех упругих постоянных  $\beta$ -кварца. В работе получены кривые температурного хода этих постоянных в интервале  $578-630^\circ$ . Полученные значения упругих постоянных  $C_{44}$  и  $C_{66}$  при  $600^\circ$  согласуются с данными Атанасова и Каммера. Установлено, что упругость  $\beta$ -кварца возрастает при повышении температуры. Также установлено, что  $\beta$ -кварц в этой области обладает достаточно хорошими пьезоэлектрическими свойствами позволяющими получать полные картины дифракции света на ультразвуке.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Osterberg, J. W. Cookson, J. Frankl. Inst., **220**, 361 (1935).  
<sup>2</sup> E. W. Kammer, I. V. Atanasoff, Phys. Rev., **62**, 395 (1942). <sup>3</sup> L. Bergmann, Der Ultraschall, Zurich, 1954. <sup>4</sup> В. Г. Зубов, ДАН, **107**, № 3 (1956).  
<sup>5</sup> A. Perrier, B. de Mandrot, Mém. de la Soc. Vaudoise des Sci. Nat., № 7, 333 (1923).



А. Н. МАТВЕЕВ

# ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ЦИКЛИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЯХ КАК СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 21 II 1956)

Рассматривая влияние излучения на траекторию электрона, движущегося в аксиально-симметричном постоянном магнитном поле, А. А. Соколов и И. М. Тернов<sup>(1,2)</sup> обнаружили уширение траектории, происходящее за счет излучения. Несколько позднее Сандс<sup>(3)</sup> рассмотрел влияние излучения на синхротронные колебания электронов. Механизм возбуждения этих колебаний идентичен с тем, который рассматривался в<sup>(1,2)</sup>.

Результаты Соколова и Тернова и Сандса относились к случаю постоянной мягкой фокусировки. Затем нами<sup>(4,5)</sup> было проведено рассмотрение синхротронных и бетатронных колебаний в случае жесткой фокусировки. Было, в частности, показано, что при энергиях электронов порядка нескольких миллиардов электронвольт вероятно неизбежным является переход к жесткой фокусировке. В работах<sup>(4,5)</sup> было подчеркнуто, что рассматриваемое явление имеет полуклассическую природу. Возбуждение колебаний имеет квантовый характер в смысле дискретности актов излучения, а колебания имеют классический характер. Задача в<sup>(4,5)</sup> решалась прямыми, как сказать динамическими, методами, и получение оценки среднего квадратического отклонения в<sup>(4)</sup> удалось благодаря тому, что было найдено решение практически бесконечной алгебраической системы уравнений с произвольной правой частью. Прямое обобщение метода<sup>(4)</sup> на случай произвольно изменяющегося магнитного поля связано с рядом математических трудностей. Однако рассмотрение случая произвольного поля важно как с практической, так и с теоретической точек зрения. В связи с этим необходимо провести общее рассмотрение указанного явления.

Математический аппарат, который необходимо при этом применить, диктуется физической природой явления. Эта физическая природа явления определяется тем, что излучение в своей подавляющей части происходит за счет бетатронных и синхротронных колебаний, а за счет циклического движения электрона. Следовательно, акты излучения происходят независимо от фазы указанных колебаний. А это означает, что процесс циклического движения электрона совместно с его бетатронными и синхротронными колебаниями следует рассматривать как стохастический процесс.

Получены следующие стохастические уравнения, описывающие бетатронные и синхротронные колебания, индуцированные излучением:

$$\begin{aligned} \sqrt{E_s x}'' - \beta (\sqrt{E_s x})''' + F(\zeta) \sqrt{E_s x} = \frac{\mu(\zeta)}{\sqrt{E_s}} \left\{ \sum_{ic} \mu(\zeta, \zeta_{in}) eV_0 (\cos \varphi - \cos \varphi_s) - \right. \\ \left. - \left[ \sum_v \mu(\zeta, \zeta_v) \varepsilon_v - \int_0^{\zeta} \mu(\zeta') W_s d\zeta' \right] \right\}; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\ddot{\psi} + \gamma \dot{\psi} + \Omega^2 \psi = -\frac{k\omega\alpha}{\lambda} \sum_i \frac{\varepsilon_i}{E_i} \delta(t - t_i) + \frac{k\omega\alpha}{\lambda E_s} W_{st}. \quad (2)$$

В этих уравнениях введены следующие обозначения:  $R_0$  — радиус кривизны криволинейных участков синхротрона;  $x = (R - R_0)/R_0$ ;  $R$  — радиальная координата электрона, т. е.  $x$  включает в себя как бетатронную, так и синхротронную части радиального отклонения;  $\zeta = ct/R_0$ ; через  $\zeta_0$  будем обозначать значения  $\zeta$ , относящиеся к прямолинейным участкам, через  $\zeta_\gamma$  — относящиеся к криволинейным;  $\mu(\zeta_0) = 0$ ;  $\mu(\zeta_\gamma) = 1$ ;  $\mu(\zeta, \zeta') = 0$  при  $\zeta < \zeta'$ ;  $\mu(\zeta, \zeta') = 1$  при  $\zeta > \zeta'$ ;  $eV_0$  — амплитуда высокочастотного поля;  $\varphi$  — фаза прохождения высокочастотного поля, индексом  $s$  обозначено ее равновесное значение;  $e$  — заряд электрона;

$$\beta \sim \frac{r_0}{R_0} \frac{E}{mc^2}; \quad r_0 = \frac{e^2}{mc^2}; \quad \psi = \varphi - \varphi_s; \quad \gamma = (4 - \alpha) \frac{2}{3} \frac{c}{R_0 \lambda} \frac{r_0}{R_0} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^3;$$

$\Omega^2 = \frac{k\omega^2\alpha}{2\pi\lambda} \frac{eV_0 \sin \varphi_s}{E_s}$ ;  $\omega = \frac{c}{R_0 \lambda}$ ;  $k$  — номер гармоники высокочастотного поля, на которой производится ускорение;  $\lambda = 1 + L/2\pi R_0$ ;  $L$  — суммарная длина всех прямолинейных участков синхротрона;  $F(\zeta) = 1 + \frac{R}{H} \frac{dI}{dR}$ ;  $W_s = \frac{2}{3} \frac{e^2}{R_0} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^4$ ;  $\varepsilon$  — энергия излученного фотона в момент, характеризующий индексом этой величины. Определение величины  $\alpha$  будет дано ниже. Штрихами обозначены производные по  $\zeta$ , точками — производные по  $t$ .

Величина  $\beta$  в (1) учитывает затухание радиальных колебаний, обусловленное радиационным трением. Так как  $r_0/R_0 \sim 10^{-15}$ , то эта величина с практической точки зрения пренебрежимо мала, и радиационным затуханием можно пренебречь.

Обозначим через  $y_1(\zeta)$  и  $y_2(\zeta)$  два линейно независимых решения уравнения  $y'' + Fy = 0$ , а через  $W = y_1' y_2 - y_2' y_1$  — вронскиан. Пусть  $Y_i(\zeta)$  — первообразная

$$Y_i(\zeta) = \int \mu(\zeta') y_i(\zeta') d\zeta', \quad (3)$$

константа в которой определяется условием  $\langle Y_i \rangle_{\zeta_\gamma} = 0$ , где символом  $\langle \rangle_{\zeta_\gamma}$  обозначено усреднение по значениям  $\zeta_\gamma$ .

Пусть

$$\alpha(\zeta, \zeta') = [y_1(\zeta) Y_2(\zeta') - y_2(\zeta) Y_1(\zeta')] / W. \quad (4)$$

Тогда величина  $\alpha$  в уравнении (2) есть  $\langle \alpha(\zeta, \zeta) \rangle_{\zeta_\gamma}$ .

Следует, далее, отметить, что стохастические уравнения (1) и (2) надо решать совместно, так как  $\psi$  связано с синхротронной частью  $x$ .

Пусть  $l$  — ширина вакуумной камеры в радиальном направлении и  $a = l/2R_0$ . Тогда расчет с учетом поглощения электронов на стенках дает следующую формулу для функции распределения  $F_a(x, t)$ :

$$F_a(x, t) = \frac{1}{a} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sin \left[ \frac{2n+1}{2a} \pi (a+x) \right] \exp \left\{ - \frac{\pi^2 (2n+1)^2}{8a^2} \langle x^2(t) \rangle \right\}, \quad (5)$$

где

$$\langle x^2(t) \rangle = \langle x_c^2(t) \rangle + \langle x_0^2(t) \rangle, \quad (5a)$$

$$\langle x_c^2(t) \rangle = \frac{55}{32\sqrt{3}} \frac{\langle |\alpha(\zeta, \zeta)|^2 \rangle_\zeta}{4-\alpha} \frac{hc}{e^2} \frac{r_0}{R_0} \left( \frac{E}{mc^2} \right)^2, \quad (56)$$

$$\langle x_0^2(t) \rangle = \frac{55}{24\sqrt{3}} \langle |\alpha(\zeta, \zeta')|^2 \rangle_{\zeta_\gamma} \frac{hc^2}{ER_0^2 \lambda} \frac{r_0}{R_0} \int_0^t \left( \frac{E}{mc^2} \right)^6 dt. \quad (5b)$$

Если поглощающие стенки синхротрона отодвинуть на бесконечность (т. е. считать, что поглощения на стенках нет), то из (5) получится гауссовское распределение

$$F(x, t) = \lim_{a \rightarrow \infty} F_a(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-1/2 \langle x^2 \rangle \xi^2} \cos(\langle x^2 \rangle \xi) d\xi = \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-x^2/2 \langle x^2 \rangle} \quad (6)$$

о средним квадратичным отклонением  $\langle x^2(t) \rangle$ .

Из (5) можно получить плотность вероятности потери электронов в интервале  $(t, t + dt)$  из-за столкновения со стенкой и на основании этого рассчитать закон потери интенсивности пучка из-за потерь электронов на стенках. Если через  $N(t)$  обозначить число электронов в момент времени  $t$ , то получается формула

$$N(t) = N(0) \Phi(t), \quad (7)$$

где

$$\Phi(t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ -\frac{\pi^2 (2n+1)^2}{8a^2} \langle x^2(t) \rangle \right\},$$

символом  $\langle x^2(t) \rangle$  обозначено усреднение величины  $\langle x^2(t) \rangle$ , определяемой в формуле (5), по  $\xi$ . Следует подчеркнуть, что выписанные формулы весьма эффективны для расчета ввиду чрезвычайно быстрой сходимости рядов. При более или менее значительном поглощении достаточно ограничиться одним первым членом.

Аналогичные формулы имеют место для колебаний фазы. Учитывая, что в процессе ускорения равновесная фаза несколько смещается и благодаря этому граничные, допустимые отклонения от фазы также несколько меняются, формулы получаются несколько сложнее, и из-за недостатка места мы их выписывать не будем. Выпишем лишь формулу для среднего квадратичного отклонения фазы без учета потери электронов из-за потери фазы:

$$\langle \psi^2(t) \rangle = \frac{55 \sqrt{3}}{64} \frac{k\alpha}{\lambda(4-\alpha)} \operatorname{ctg} \varphi_s \frac{hc}{e^2} \frac{mc^2}{E}, \quad (8)$$

причем правая часть преобразована в предположении, что к концу цикла ускорения приобретаемая на ускоряющем промежутке энергия примерно равна излученной за оборот энергии.

Полученные формулы применимы к произвольному синхротрону. Возможно дальнейшее уточнение теории с учетом нелинейностей колебаний как радиальных, так и фазовых. Это уточнение носит характер нахождения поправок на нелинейность, коль скоро амплитуды колебаний не слишком велики. Можно также найти поправки на отклонение от адиабатичности.

Аксиальные колебания электронов, индуцированные излучением, рассматриваются аналогично, но их амплитуда значительно меньше, чем у радиальных. В связи с этим, повидимому, в синхротронах с жесткой фокусировкой рационально усиливать статистический вес радиально-фокусирующих секторов. В какой степени это можно делать, должен решать расчет в каждом конкретном случае.

Проведенный на основе выписанных выше формул анализ конкретных случаев синхротронов с мягкой и жесткой фокусировкой подтверждает вывод работ (4, 5) о вероятной неизбежности перехода к жесткой фокусировке при



энергии электронов порядка нескольких миллиардов электронвольт и позволяет сделать ряд рекомендаций по конструктивным особенностям электронных синхротронов высоких энергий.

Развитая стохастическая теория колебаний электронов в синхротронах позволяет решать вопросы, возникающие в связи с этими колебаниями. Обобщение этой теории на другие типы циклических ускорителей, отличных от синхротрона, очевидно.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Соколов, И. М. Тернов, ДАН, 92, 537 (1953); ЖЭТФ, 25, 698 (1953). <sup>2</sup> А. А. Соколов, И. М. Тернов, ДАН, 97, 823 (1954); ЖЭТФ, 28, 432 (1955). <sup>3</sup> M. Sands, Phys. Rev., 97, 470 (1955). <sup>4</sup> А. Н. Матвеев, ДАН, 107, № 5 (1956). <sup>5</sup> А. Н. Матвеев, ДАН, 108, № 3 (1956).

Член-корреспондент АН СССР М. Г. МЕЩЕРЯКОВ, Б. С. НЕГАНОВ,  
И. К. ВЗОРОВ, В. П. ЗРЕЛОВ и А. Ф. ШАБУДИН

# МАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ

$p \rightarrow p\pi^+$  (I),  $pp \rightarrow pp\pi^0$  (II) и  $pp \rightarrow d\pi^+$  (III) ПРИ ЭНЕРГИИ 660 Мэв

Известные в настоящее время данные о неупругих ( $p-p$ )-соударениях в области синхротронных энергий касаются полных сечений процессов образования  $\pi^+$ -мезонов (<sup>1-3</sup>), энергетического распределения мезонов в реакции I (<sup>4-6</sup>) и углового распределения мезонов в реакции III (<sup>7-9</sup>). Для того чтобы получить дальнейшие сведения о характере процесса обра-

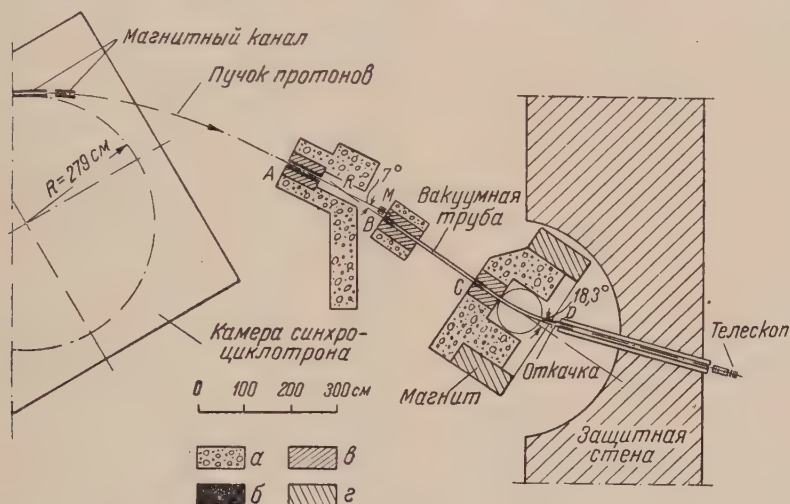


Рис. 1. Схема спектрометра. а — бегон, б — латунь, в — свинец, г — сталь

зования  $\pi^+$ -мезонов в ( $p-p$ )-соударениях, нами были выполнены опыты по изучению импульсных спектров и угловых распределений вторичных протонов, испускаемых в реакциях I и II при энергии 660 Мэв.

Самостоятельный интерес представляло установление возможности выделения из общего потока вторичных частиц дейтронов, образованных в реакции III, для последующего определения степени их поляризации. Подобный эксперимент в сочетании с измерениями полного сечения реакции III и его зависимости от энергии, а также углового распределения и асимметрии в выходе  $\pi$ -мезонов, образованных протонами с известной степенью поляризации, позволяет провести полный феноменологический анализ реакции III, включая определение соотношения между интенсивностями двух возможных переходов, отвечающих испусканию мезонов в р-состоянии:  $^1S_0 \rightarrow ^3S_1$  и  $^1D_2 \rightarrow ^3S_1$ .

Эксперименты были выполнены на 6-метровом синхротроне Института ядерных проблем Академии наук СССР. Использовался пучок протонов с плотностью потока  $3 \cdot 10^9$  протонов/см<sup>2</sup>·сек, выведенный в атмосферу посредством возбуждения радиальных колебаний в области последних орбит. Энергия протонов равнялась  $(660 \pm 3)$  Мэв. Полуширина спектра протонов составляла  $\pm 5$  Мэв.

Схема спектрометра и расположение его относительно первичного пучка и бетонной защиты при измерении спектра под углом  $7^\circ$  показаны на рис. 1. Основой спектрометра служил магнит с круглыми полюсами диаметром 100 см и воздушным зазором 10 см. Роль первой щели спектрометра играла мишень шириной 1 см и высотой 2,5 см. Вторичные частицы, испущенные из мишени под углом  $7^\circ$  к направлению первичного пучка, пройдя коллиматоры *B* и *C* с сечением, соответственно  $(2 \times 3)$  см и  $(3 \times 3)$  см и анализирующее поле, отбирались коллиматором *D* с сечением  $(1 \times 3)$  см и затем по каналу, сделанному в 3,6-метровой бетонной стене, попадали в экспериментальную лабораторию. В качестве детектора частиц на выходе спектрометра использовался телескоп, составленный из четырех сцинтилляционных счетчиков, включенных в схему тройных и четверных совпадений. Порог регистрации лежал при  $1100 \cdot 10^3$  гаусс-см. Протоны и дейтроны, а в нижней части спектра и  $\pi$ -мезоны, идентифицировались по их импульсу и пробегу.

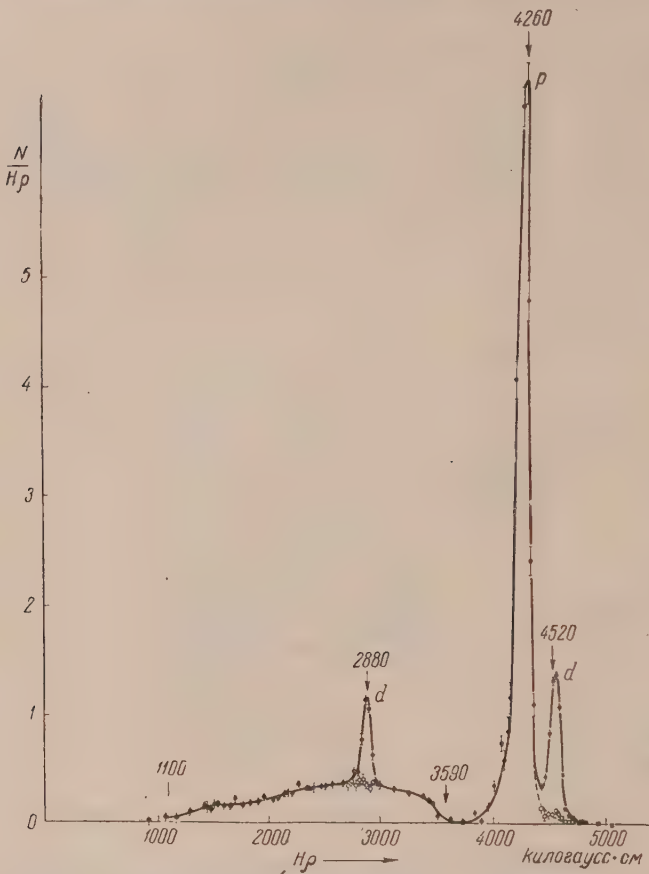


Рис. 2. Импульсный спектр протонов и дейтронов от (p -- p)-соударений под углом  $7^\circ$  в лабораторной системе

производилась по положению пика упруго рассеянных протонов. В результаты измерений вносились поправки, учитывающие просчеты регистрирующей системы, торможение частиц в мишени, а также поглощение частиц в мишени и сцинтилляторах. Максимальная суммарная поправка не превышала 15%.

На рис. 2 изображен импульсный спектр вторичных протонов и дейтронов в равных интервалах  $H\rho$ , полученный под углом  $7^\circ$ . Наиболее интенсивный пик при  $H\rho = 4260 \cdot 10^3$  гаусс-см отвечает протонам, упруго-рассеянными протонами на угол  $17^\circ$  в системе центра масс (с. ц. м.). Размытие этого пика в сторону меньших энергий обусловлено рассеянием и торможением протонов в коллиматорах\*. Пики при  $H\rho = 4520 \cdot 10^3$  и

риментальную лабораторию. В качестве детектора частиц на выходе спектрометра использовался телескоп, составленный из четырех сцинтилляционных счетчиков, включенных в схему тройных и четверных совпадений. Порог регистрации лежал при  $1100 \cdot 10^3$  гаусс-см. Протоны и дейтроны, а в нижней части спектра и  $\pi$ -мезоны, идентифицировались по их импульсу и пробегу.

На опыте определялся относительный спектр импульсов частиц посредством изменения напряженности магнитного поля. Эффект от водорода находился по разности выходов из полиэтиленовой и углеродной мишеней, имевших одинаковую тормозную способность. Калибровка шкалы импульсов

\* В непосредственной близости от синхроциклотрона уровень фона от побочных излучений был крайне велик, и это исключало возможность выделения пучка вторичных частиц на входе спектрометра при помощи набора сцинтилляционных счетчиков.



$H_p = 2880 \cdot 10^3$  гаусс-см отвечают дейтронам от реакции III, испущенным под углом  $43^\circ$  и  $153,5^\circ$  в с. ц. м., соответственно. Положение дейтронных пиков относительно пика упруго-рассеянных протонов отличается от вычисленного не больше, чем на 1%.

Непрерывный спектр принадлежит вторичным протонам от реакций I и II. Его верхняя граница совпадает с вычисленным значением, равным для указанных реакций, соответственно,  $3560 \cdot 10^3$  и  $3590 \cdot 10^3$  гаусс-см. По уровню фона в области, прилегающей к верхней границе непрерывного спектра, можно было заключить, что протоны, упруго-рассеянные протонами и испытывавшие частичное торможение в коллиматорах, дают вклад в непрерывный спектр не более 3%. Обращает на себя внимание то, что в непрерывном спектре протонов не выделены заметно оба участка, отвечающие примерно половинным значениям импульсов двух групп дейтронов. Этот экспериментальный факт является определенным доказательством того, что протон и нейтрон в реакции I и два протона в реакции II редко испускаются с малым импульсом относительного движения.

Спектр вторичных частиц от (p—p)-соударений, аналогичный вышеописанному, был получен также под углом  $12,2^\circ$  относительно первичного пучка. В этом случае дейтронные пики наблюдались с левой стороны пика, отвечающего упруго-рассеянным протонам, при  $H_p = 3220 \cdot 10^3$  и  $H_p = 3950 \cdot 10^3$  гаусс-см. На

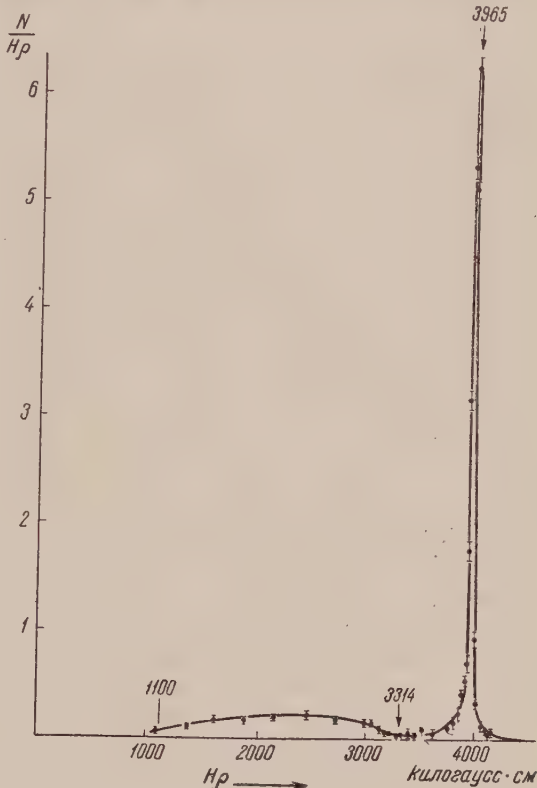


Рис. 3. Импульсный спектр протонов от (p—p)-соударений под углом  $18^\circ$  в лабораторной системе

рис. 3 изображен спектр вторичных протонов от (p—p)-соударений, измеренный под углом  $18^\circ$ , где уже не наблюдаются дейтроны от реакции III. Спектры, измеренные под углами  $24$  и  $30^\circ$ , имеют такой же вид, как и под углом  $18^\circ$ .

Нормировка спектров в абсолютных единицах производилась двумя способами: 1) определением интегрального выхода вторичных протонов от реакций I и II; 2) сравнением площадей под пиком, отвечающим упруго-рассеянным протонам, и под непрерывным спектром протонов.

Наблюдаемые в лабораторной системе спектры были использованы для построения импульсных спектров вторичных протонов от реакции I и II под различными углами в с. ц. м. Результаты соответствующих построений показаны на рис. 4\*. Из этого рисунка видно, что форма импульсного спектра вторичных протонов резко изменяется с углом испускания. Оказалось, что протоны с импульсом больше  $250$  Мэв/с испускаются преимущественно вперед и назад, тогда как протоны с меньшими импульсами имеют распределение, близкое к изотропному.

\* Все величины, относящиеся к с. ц. м., помечены звездочкой.

Из сравнения площадей под кривыми рис. 4 найдено, что зависимость  $d\sigma^*/d\omega^*$  от угла испускания протона  $\theta^*$  соответствует выражению

$$\frac{d\sigma^*}{d\omega^*} \approx 1,3 (0,8 + \cos^2 \theta^*) \times 10^{-27} \text{ см}^2/\text{стерад}.$$

Существенно, что под большими углами кривые импульсных спектров обнаруживают отчетливый максимум вблизи 220 Мэв/с. Эту особенность спектров можно качественно понять в рамках допущения, что при данной

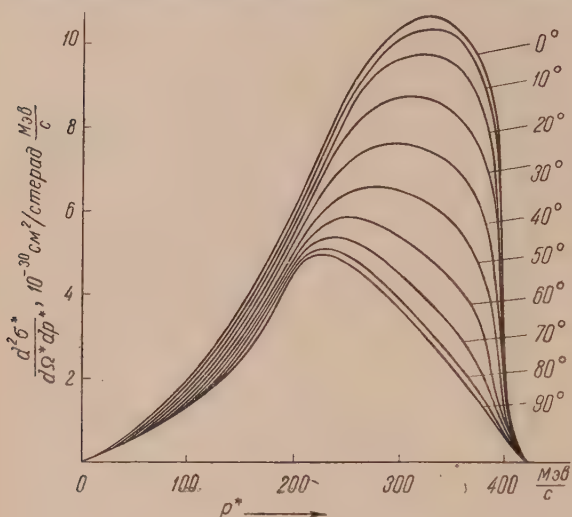


Рис. 4. Импульсные спектры протонов в с. ц. м.

энергии образование  $\pi$ -мезонов в  $(p-p)$ -столкновениях в некоторых случаях происходит через промежуточное возбужденное состояние нуклона, продолжительность жизни которого сравнима с длительностью соударения. В условиях настоящих опытов доступная энергия, равная 305 Мэв, почти нацело должна была бы расходоваться на возбуждение нуклона. В результате этого возбужденный нуклон и соучаствующая в столкновении частица должны иметь малые скорости в с. ц. м. и находиться преимущественно в  $S$ -состоянии относительно друг друга. Возможно, это обстоятельство способствует выявлению под большими углами наблюдения протонов от свободного распада возбужденного нуклона. Если рассматривать спектры под большими углами как спектры протонов от распада возбужденных нуклонов, происходящего после разделения сталкивающихся частиц, то окажется, что максимум импульсного спектра протонов вблизи 220 Мэв/с соответствует максимуму энергетического спектра  $\pi^+$ -мезонов вблизи 125 Мэв. С учетом энергии отдачи протона и собственной энергии  $\pi$ -мезона значение энергии возбуждения нуклона получается равным  $\sim 290$  Мэв, что совпадает со значением энергии, при котором наблюдается резонанс в рассеянии  $\pi$ -мезонов нуклонами. Такое совпадение наводит на мысль, что, повидимому, имеется определенное соответствие между процессами рассеяния  $\pi^+$ -мезонов нуклонами и рождения мезонов в реакциях I и II, обусловленное сильным взаимодействием между нуклоном и  $\pi^+$ -мезоном в состоянии с полным моментом  $3/2$  и изотопическим спином  $3/2$ .

Институт ядерных проблем  
Академии наук СССР

Поступило  
4 VI 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Мещеряков, Н. П. Богачев, Б. С. Неганов, Изв. АН СССР, сер. физ., **19**, 548 (1955).
- <sup>2</sup> L. W. Smith, A. W. McReynolds, G. Snow, Phys. Rev., **97**, 1186 (1955).
- <sup>3</sup> Н. П. Богачев, ДАН, **108**, № 5 (1956).
- <sup>4</sup> М. М. Block, S. Passman, W. W. Havens jr., Phys. Rev., **88**, 1239 (1952).
- <sup>5</sup> A. H. Rosenfeld, Phys. Rev., **96**, 130 (1954).
- <sup>6</sup> М. Г. Мещеряков, В. П. Зрелов, Б. С. Неганов, И. К. Взорев, А. Ф. Шабудин, ЖЭТФ, **31**, в. 7 (1) (1956).
- <sup>7</sup> H. L. Stadler, Phys. Rev., **96**, 496 (1954).
- <sup>8</sup> М. Г. Мещеряков, Б. С. Неганов, Н. П. Богачев, В. М. Сидоров, ДАН, **100**, 673 (1955).
- <sup>9</sup> М. Г. Мещеряков, Б. С. Неганов, ДАН, **100**, 677 (1955).

Б. А. Пятницкий

## СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 II 1956)

§ 1. Бензол и его производные, в том числе ароматические кислоты, фосфоресцируют при низких температурах. В предыдущих работах автора<sup>(1,2)</sup> был изучен закон затухания фосфоресценции и длительность метастабильного состояния молекул ароматических соединений при низких температурах. В настоящей работе исследованы спектры фосфоресценции спиртовых растворов бензойной  $[C_6H_5COOH]$ , фталевой  $[C_6H_4(COOH)_2]$  и галловой  $[C_6H_2COOH(OH)_3]$  кислот при температуре жидкого воздуха.

В работах, посвященных спектрам фосфоресценции ароматических соединений при низких температурах<sup>(2-6)</sup>, спектры фосфоресценции фталевой и галловой кислот не исследовались. Спектр фосфоресценции бензойной кислоты при температуре жидкого воздуха исследовал впервые Ковальский<sup>(2)</sup>. Он пользовался кварцевым спектрографом и исследовал фиолетовую и ультрафиолетовую области спектра. В работе Ковальского даны максимумы 5 полос из этих областей от 366 до 416 мμ. В нашей работе мы исследовали стеклянным спектрографом спектр фосфоресценции от фиолетовой до желтой части спектра. Нами найдено 8 полос максимумами от 4055 до 5388 Å. В фиолетовой области наши измерения совпадают с измерениями Ковальского. Ультрафиолетовую область мы не исследовали, так как применялся стеклянный спектрограф.

Спектры фосфоресценции ароматических соединений при температуре жидкого воздуха состоят из полос различной интенсивности и имеют колебательную структуру<sup>(6)</sup>. Полосы в спектрах фосфоресценции обусловлены переходом молекул с возбужденного метастабильного уровня к различным колебательным уровням основного состояния.

Как показал А. Н. Теренин<sup>(7)</sup>, метастабильное состояние органической молекулы есть триплетное состояние, свойственное бензольному ядру всех ароматических соединений.

Фосфоресценция представляет нарушение одного из основных спектроскопических правил — запрета интеркомбинации и нередко одновременное нарушение второго запрета — запрета симметрии<sup>(6)</sup>. Изучение фосфоресценции позволяет установить границы применимости указанных основных положений спектроскопии и получить некоторые сведения о триплетном состоянии органических молекул. Изучение последнего представляет актуальную задачу, так как триплетное (бирадикальное) состояние органических молекул считается начальным звеном некоторых важнейших химических реакций и в первую очередь реакций окисления<sup>(8)</sup>.

§ 2. Для возбуждения фосфоресценции применялась ртутная лампа ИРК-2. Фотографирование спектров производилось трехпризменным стеклянным спектрографом ИСП-51 (1:2,3) со щелью 0,04 мм. Исследуемые спиртовые растворы ароматических кислот помещались в металлические осудики специальной конструкции<sup>(9)</sup>. Свет люминесценции направлялся на щель спектрографа при помощи зеркала. Перед щелью спектрографа



помещался фотозатвор. Микрофотометрирование спектрограмм производилось фотоэлектрическим микрофотометром типа МФ-2.

На рис. 1 приведены микрофотограммы спектров фосфоресценции спиртовых растворов бензойной (I), фталевой (II) и галловой кислот (III). Определение длин волн производилось путем интерполяции по формуле Гартмана между линиями спектра ртути.

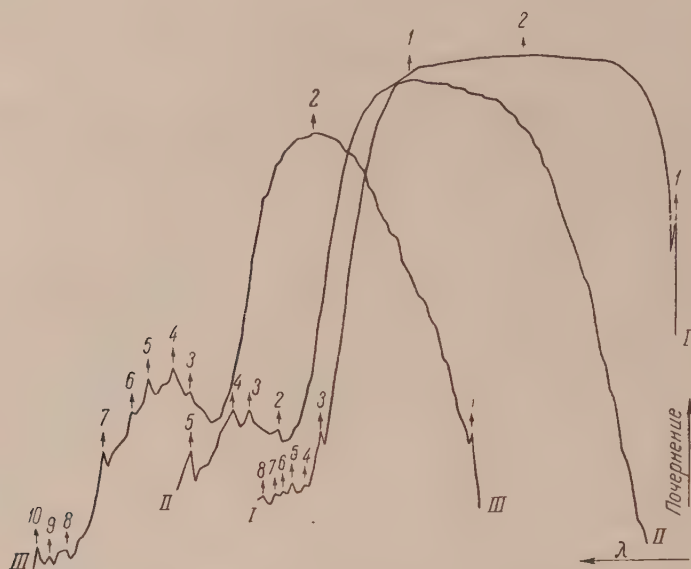


Рис. 1. Микрофотограммы видимой части спектров фосфоресценции бензойной (I), фталевой (II) и галловой (III) кислот

§ 3. Так как, согласно общепринятому представлению, полосы в спектрах фосфоресценции объясняются как результат перехода молекулы с возбужденного электронного уровня (метастабильного) к различным колебательным уровням основного состояния, то разности частот максимумов полос в спектре фосфоресценции должны быть равны частотам колебаний в невозбужденном состоянии или их комбинациям.

Анализируя в каждом спектре разности частот между максимумами каждой полосы и всех последующих, мы приходим к за-

ключению, что в спектрах фосфоресценции исследованных нами ароматических кислот проявляются определенные колебательные частоты  $\nu'$ ,  $\nu''$ ,  $\nu'''$ ,  $\nu^{IV}$  ( $\text{см}^{-1}$ ), пользуясь которыми мы можем вычислить частоты максимумов полос в спектрах фосфоресценции по формуле

$$\nu = \nu_0 - n_1\nu' - n_2\nu'' - n_3\nu''' - n_4\nu^{IV}; \quad (1)$$

$\nu_0$  — частота максимума с наибольшей частотой;  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ,  $n_4$  — постоянные для каждого максимума.

Из формулы (1) образуются для каждого спектра сериальные формулы частот максимумов полос. Значения  $\nu_0$  и колебательные частоты для каждого спектра приведены в табл. 1.

Колебательные частоты табл. 1 обнаружены также в спектрах других ароматических соединений (<sup>5, 10</sup>).

№ си- лов	$\lambda$ , Å	$\nu$ , см <sup>-1</sup>		Серия	Серийная формула	$n$
		эксп.	выч.			
I. Бензойная кислота						
4	5133	19482	19472	I	$\nu = \nu_0 - 2\nu^{IV} - 3\nu''' - n_4 \nu'$	$n_1 = 0$
7	5305	18850	18846			$n_1 = 2$
8	5388	18560	18533			$n_1 = 3$
1	4051	24685	24685	II	$\nu = \nu_0 - n_2 \nu''$	$n_2 = 0$
3	5045	19822	19821			$n_2 = 8$
5	5203	19220	19213			$n_2 = 9$
4	4339	23047	23033	III	$\nu = \nu_0 - 2\nu^{IV} - n_3 \nu'''$	$n_3 = 0$
2	5133	19482	19472			$n_3 = 3$
1	4051	24685	24685	IV	$\nu = \nu_0 - n_1 \nu'$	$n_1 = 0$
6	5254	19033	19051			$n_1 = 18$

## II. Фталевая кислота

1	4600	21739	21739	I	$\nu = \nu_0 - 2\nu''' - \nu^{IV} - n_1 \nu'$	$n_1 = 0$
4	5433	18406	18383			$n_1 = 3$
5	5735	17437	17444			
2	5161	19376	19375	II	$\nu = \nu_0 - 2\nu''' - n_2 \nu''$	$n_2 = 0$
3	5328	18769	18767			$n_2 = 1$

## III. Галловая кислота

1	4295	23283	23283	I	$\nu = \nu_0 - n_1 \nu'$	$n_1 = 0$
2	4739	21101	21092			$n_1 = 7$
5	5473	18271	18275			$n_1 = 16$
6	5569	17956	17962			$n_1 = 17$
1	4295	23283	23283	II	$\nu = \nu_0 - n_2 \nu''$	$n_2 = 0$
3	5252	19040	19027			$n_2 = 7$
8	6021	16608	16595			$n_2 = 11$
0	6257	15982	15987			$n_2 = 12$
4	5337	18737	18714	III	$\nu = \nu_0 - \nu' - 7\nu'' - n_3 \nu'''$	$n_3 = 0$
9	6152	16355	16340			$n_3 = 2$
3	5252	19040	19027	IV	$\nu = \nu_0 - 7\nu'' - n_1 \nu'$	$n_1 = 0$
7	5753	17482	17462			$n_1 = 5$

Частоты максимумов полос, определенные из микрофотограмм, а так-  
вычисленные по серийным формулам типа (1), приведены в табл. 2.

На рис. 2 представлена схема образования спектра флуоресценции галловой кислоты, на которой линии максимумов полос расположены сериям в соответствии с табл. 2.

Анализ спектров флуоресценции приводит к следующим выводам.

1. Спектры флуоресценции ароматических кислот состоят из ряда полос, имеющих максимумы различной интенсивности. Спектр флуоресценции бензойной кислоты в видимой области стирается от  $\lambda$  4047 Å до  $\lambda$  5431 Å и состоит из 5 полос. Спектр флуоресценции фталевой кислоты имеет длину от  $\lambda$  4034 Å до  $\lambda$  5837 Å и состоит из 5 полос. Спектр флуоресценции галловой кислоты имеет длину от  $\lambda$  4276 Å до  $\lambda$  6293 Å и состоит из 10 полос.

2. Спектры флуоресценции ароматических кислот имеют при температуре жидкого воздуха колебательную структуру.

3. Во всех спектрах проявляются две общие всем спектрам колебатель-

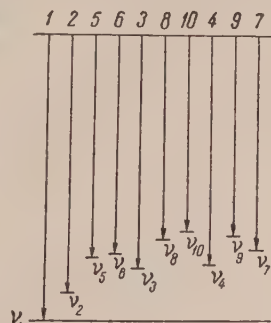


Рис. 2. Схема образования максимумов полос спектра флуоресценции галловой кислоты

ные частоты  $\nu' = 313 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu'' = 608 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей С — Н и С — Н бензольного кольца (<sup>5,8</sup>).

4. Частоты максимумов полос во всех спектрах фосфоресценции удовлетворяют формуле (1).

5. Максимум полос образуют серии в соответствии с формулой (1). В спектрах фосфоресценции бензойной и галловой кислот имеются одинаковые серии вида

$$\nu = \nu_1 - n_1\nu', \quad \nu = \nu_1 - n_2\nu''.$$

Поступило  
6 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Пятницкий, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, № 5, 597 (1951). <sup>2</sup> J. Kowalski, Phys. Zs., **12**, 956 (1911). <sup>3</sup> A. Kronenberger, Zs. f. Phys., **63**, 4 (1930). <sup>4</sup> И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Памяти Сергея Ивановича Вавилова, Изд. АН СССР, 1952, стр. 197. <sup>5</sup> П. П. Дикун, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **19**, 11, 1000 (1949). <sup>6</sup> А. А. Ильина, Э. В. Шпольский, Изв. АН СССР, Сер. физ., **15**, № 5, 585 (1951); ЖЭТФ, **21**, 2, 142 (1951). <sup>7</sup> А. Н. Теренин, Acta Physicochim. URSS, **18**, 210 (1943); ЖФХ, **18**, 1—2 (1944). <sup>8</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР 1947. <sup>9</sup> Б. А. Пятницкий, ДАН, **57**, № 8, 771 (1947). <sup>10</sup> М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, 1949.



В. ФАЙНБЕРГ и Е. ФРАДКИН

# ДИСПЕРСИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ ДЛЯ ФЕРМИ-ЧАСТИЦ

(Представлено академиком И. Е. Таммом 29 II 1956)

Современная квантовая теория поля основывается на общих требованиях релятивистской инвариантности, причинности и граничных условий\*. Однако попытки решать уравнения теории с конкретными видами взаимодействия приводят к выводу о внутренней математической незамкнутости теории <sup>(1,2)</sup> (перенормированный заряд оказывается равным нулю). В связи с этим становится очень существенным выявление таких следствий из указанных общих требований теории, которые, с одной стороны, не зависят от конкретного вида взаимодействия и, с другой, доступны экспериментальной проверке. Это позволит ответить на вопрос о совместности этих общих требований теории с действительностью. Одним из таких следствий является дисперсионное соотношение, связывающее действительную и мнимую части амплитуды рассеяния вперед. Такое соотношение для рассеяния бозе-частиц было установлено в работах <sup>(3-5)</sup>. Целью настоящей заметки является вывод дисперсионного соотношения для рассеяния ферми-частиц.

Матричный элемент  $\langle p_\lambda, q_\mu | S | p'_\lambda, q'_\mu \rangle$  рассеяния двух фермионов из состояния с 4-импульсами  $p', q'$  и поляризациями, соответственно,  $\lambda'$  и  $\mu'$  в состояние с импульсами  $p, q$  и поляризациями  $\lambda, \mu$  равен

$$\langle p_\lambda, q_\mu | S | p'_\lambda, q'_\mu \rangle = i \int dx dy \bar{U}^\lambda(p, x) L_x \langle q_\mu, \alpha' | T \{ \Psi_\alpha(x) \bar{\Psi}_\beta(y) \} | q'_\mu, \beta' \rangle \bar{L}_y U^{\lambda'}(p', y), \quad (1)$$

где  $|q_\mu, \alpha\rangle$  — гейзенберговский вектор состояния одного фермиона с 4-импульсом  $q$  ( $q, q_0 = \sqrt{q^2 + M^2}$ );  $\Psi_\alpha$  — гейзенберговские операторы фермиона,  $U^\lambda(p, x)$  — решение свободного уравнения Дирака с 4-импульсом  $p$  ( $p, p_0 = E = \sqrt{p^2 + M^2}$ ) и поляризацией  $\lambda$ ;  $L_x = (\gamma_\mu \partial / \partial x_\mu + M)$ ;  $\bar{L}_y = (-\gamma_\mu \partial / \partial y_\mu + M)$ ;  $\bar{U} = U^* \gamma_4$ ; индексы  $\alpha, \beta, \alpha'$  и  $\beta'$  пробегает значения 1 и 2 и характеризуют зарядовое состояние фермиона; спинорные индексы для простоты не выписываются  $\{A, B\} = AB + BA$ . Совершая в (1) дифференцирование по  $x$  и интегрируя затем по  $y$ , получим\*\*

$$\begin{aligned} \langle p_\lambda q_\mu | S | p'_\lambda, q'_\mu \rangle &= (2\pi)^4 \delta(p + q - p' - q') \times \\ &\times i \int dx \exp[-ipx] \bar{U}(p) \langle q_\mu, \alpha' | T \{ f_\alpha(x), \bar{f}_\beta(0) \} - \\ &- i\delta(x_0) \{ f_\alpha(x), \Psi^*(0) \} | q'_\mu, \beta' \rangle U^{\lambda'}(p'), \end{aligned} \quad (2)$$

\* При  $t \rightarrow \pm\infty$  частицы являются свободными и обладают наблюдаемыми массами.

\*\* При выводе этого соотношения предполагается, во-первых, инвариантность относительно пространственно-временных смещений  $x'_\mu = x_\mu + a_\mu$  и, во-вторых, существование полной системы векторов состояний с положительной энергией.

где  $f_\alpha(x) = L_\alpha \Psi_\alpha(x)$ ;  $\bar{f}_\beta(0) = \Psi_\beta(0) \bar{L}_0$ . В дальнейшем мы будем опускать множитель  $(2\pi)^4 \delta(p \rightarrow q - p' - q')$ . Член  $\sim \delta(x_0)$  в (2) в псевдоскалярной мезонной теории в случае рассеяния вперед ( $p = p'$ ,  $q = q'$ ) равен нулю\*.

Для рассеяния вперед имеем (опуская член  $\sim \delta(x_0)$  и переходя в систему, где покоится фермион с 4-импульсом  $q$ )

$$F_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(\mathbf{p}, E) = i \int dx e^{-ipx} \bar{U}^\lambda(p) \langle \mu, \alpha' | T \{ f_\alpha(x), \bar{f}_\beta(0) \} | \mu', \beta' \rangle U^{\lambda'}(p). \quad (3)$$

В этой системе, благодаря инвариантности относительно пространственных отражений,

$$F_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(-\mathbf{p}, E) = F_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(\mathbf{p}, E), \quad (4)$$

т. е. матричный элемент зависит только от энергии падающего фермиона. Для упрощения записи мы временно отвлекаемся от зарядовых индексов. Вместо  $F_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E)$  удобно рассматривать величину (3)

$$M_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E) = i \int \cos \mathbf{p}\mathbf{x} e^{iEx_0} \eta(x) f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x) dx, \quad (5)$$

где  $f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x) = \langle \mu | \{ \bar{U}^\lambda f(x), \bar{f}(0) U^{\lambda'} \} | \mu' \rangle$  ( $\eta(x) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  при  $x_0 \geq 0$ ), которая совпадает с  $M_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E)$  при  $E > M$ . Разобьем  $M_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E)$  на действительную и мнимую части

$$M_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E) = D_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E) + i A_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E); \quad (6)$$

$$D_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E) = i \int \cos \mathbf{p}\mathbf{x} e^{iEx_0} \varepsilon(x) f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x) dx,$$

$$A_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E) = \int \cos \mathbf{p}\mathbf{x} e^{iEx_0} f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x) dx. \quad (7)$$

$D(E)$  и  $A(E)$  представим в виде

$$D(E) = D^{(1)}(E) + D^{(2)}(E); \quad A(E) = A^{(1)}(E) + A^{(2)}(E), \quad (8)$$

где  $D^{(1)}(E)$ ,  $A^{(2)}(E)$  и  $D^{(2)}(E)$ ,  $A^{(1)}(E)$  — соответственно, четная и нечетная функции от  $E$ . Величина  $f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x)$  не имеет полюсов как функция  $E^{**}$ . Из требования причинности ( $f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x) \equiv 0$  при  $x^2 > 0$ ) находим (по аналогии с работой (3))

$$D^{(1)}(E) - D^{(1)}(E_0) = \frac{2(E - E_0^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' A^{(1)}(E') dE'}{(E'^2 - E^2)(E'^2 - E_0^2)};$$

$$\frac{D^{(2)}(E)}{E} - \frac{D^{(2)}(E_0)}{E_0} = \frac{2(E^2 - E_0^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A^{(2)}(E') dE'}{(E'^2 - E^2)(E'^2 - E_0^2)} \quad (9)$$

\* В общем случае этот член можно также не учитывать, поскольку в дисперсионные соотношения входит разность действительных частей амплитуды рассеяния вперед при двух различных энергиях (см. (9)).

\*\*  $f_{\lambda\lambda'}^{\mu\mu'}(E, x)$  содержит члены  $\sim E$  либо вовсе не зависящие от  $E$ .

Таким образом, соотношения, полученные Гольдбергером<sup>(3)</sup>, носят универсальный характер\*. Различия проявляются при физическом истолковании величин  $A^{(i)}(E)$  и  $D^{(i)}(E)$ , входящих в (9). В случае рассеяния нуклона на нуклоне  $D^{(1)}(E)$  и  $A^{(1)}(E)$  представляют собой сумму, а  $D^{(2)}(E)$  и  $A^{(2)}(E)$  — разность соответственно действительных и мнимых частей амплитуд рассеяния вперед нуклона на нуклоне и антинуклона на антинуклоне. В самом деле, по определению

$$D^{(1),(2)}(E) = 1/2 (D_+(E) \pm D_+(-E)),$$

$$A^{(1),(2)}(E) = 1/2 (A_+(E) \mp A_+(-E)), \quad (10)$$

где значок плюс показывает, что величины относятся к рассеянию нуклон — нуклон. Нетрудно показать (импульс  $p$  направляем по оси  $z$ ), что\*\*

$$U^\lambda(-E) = iV^\lambda(E) S_{v\lambda}, \quad (11)$$

причем  $V^\lambda(E)$  — спинор, зарядово-сопряженный к  $U^\lambda(E)$ , а матрица  $S = \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$ . Учтя (11), получаем окончательно\*\*\*

$$D_{\lambda\lambda',+}^{uu'}(-E) = S_{\lambda\nu} D_{\nu\nu',-}^{uu'}(E) S_{\nu'\lambda'}, \quad A_{\lambda\lambda',+}^{uu'}(-E) = -S_{\lambda\nu} A_{\nu\nu',-}^{uu'}(E) S_{\nu'\lambda'}, \quad (12)$$

где значок минус показывает, что матричные элементы относятся к рассеянию антинуклон — нуклон.

Таким образом, матричный элемент рассеяния нуклон — нуклон для отрицательных энергий удастся выразить согласно (12) через матричный элемент антинуклон — нуклон для положительной энергии, тем самым придав определенный физический смысл соотношениям (10).

В изотопическом пространстве связь между  $D_+(-E)$ ,  $A_+(-E)$  и  $D_-(E)$ ,  $A_-(E)$  имеет вид\*\*\*\* (смысл индексов определен в (1))

$$D_{\beta\beta',+}^{\alpha\alpha'}(-E) = D_{\beta\beta',-}^{\alpha\alpha'}(E); \quad A_{\beta\beta',+}^{\alpha\alpha'}(-E) = -A_{\beta\beta',-}^{\alpha\alpha'}(E). \quad (13)$$

Следовательно, например, сумма амплитуд рассеяния вперед протон — протон и антипротон — протон будет четной (а разность нечетной) функцией энергии. Аналогичными свойствами обладает сумма (разность) амплитуд протон — нейтрон и антипротон — нейтрон (если в начале и в конце процесса покоился нейтрон) и т. д.

В области  $M \leq E < \infty$  величины  $A_\pm(E)$  можно связать с полным сечением соответствующего процесса

$$A_{\lambda\lambda,\pm}^{\mu\mu}(E) = \frac{p}{4\pi} \sigma_{\pm}^{\mu\lambda}(E). \quad (14)$$

В области  $0 \leq E < M$ , в отличие от случая рассеяния мезон — нуклон (где в области  $0 \leq \omega < \mu$  вносит вклад только одно состояние с энергией  $\omega = \mu^2/2M$ ), мы имеем целый спектр состояний, включая реальное связанное состояние — дейтрон. В самом деле, из законов сохранения и

\* Они справедливы, если интегралы в правых частях (9) сходятся.

\*\*  $U^\lambda(-E)$  — спинор, получающийся из  $U^\lambda(E)$  формальной заменой всюду (включая нормировку)  $E$  на  $-E$ .

\*\*\* Так как матричный элемент рассеяния антинуклон — нуклон определяется аналогично (1), только со знаком минус (т. е. вместо  $\eta(x)$  в (5) надо писать  $\eta(-x)$ ).

\*\*\*\* Направление поляризаций надо выбирать при этом в соответствии с (12).



вида  $A_{\pm}(E)$  нетрудно убедиться, что в мнимую часть  $A_{+}(E)$  в этой области энергий вносят вклад: 1) одномезонное состояние с энергией  $E_n = \mu^2/2M$ ; 2) в области  $0 \leq E \leq M - 2\mu^2/M$  — состояния с числом мезонов  $n$ , меняющимся в пределах  $2 \leq n \leq \sqrt{2}M/\mu$ , и, наконец, 3) для рассеяния нейтрон — протон — дейтронное состояние ( $E_n = M - \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — энергия связи дейтрона). Что касается  $A_{-}(E)$ , то в нее в области  $0 \leq E \leq M - 2\mu^2/M$  вносят вклад состояния с числом мезонов  $n$ , меняющихся в пределах  $2 \leq n \leq 2M/\mu$ .

Не вдаваясь в подробности, отметим, что вклад всех указанных состояний в области  $0 \leq E < M$  удастся связать с физическими величинами или выразить через известные физические постоянные. А именно: 1) вклад одномезонного состояния выразить через константу псевдоскалярного взаимодействия  $f$ ; 2) дейтронного состояния — через энергию связи дейтрона  $\varepsilon$ ; 3) всех других состояний, вносящих вклад в области  $0 \leq E \leq M - 2\mu^2/M$ , — через аналитическое продолжение аннигиляционной части полного сечения взаимодействия нуклон — антинуклон.

С учетом всех этих замечаний можно получить из (9) следующее дисперсионное соотношение:

$$D_{+}(E) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{M}\right) D_{+}(M) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{M}\right) D_{-}(M) = \frac{p^2}{4\pi^2} \int_M^{\infty} \frac{dE'}{p'} \left\{ \frac{\sigma_{+}(E')}{E' - E} + \frac{\sigma_{-}(E')}{E' + E} \right\} + \left( \frac{2f^2}{\mu^2} \right) \frac{p^2 \delta_{\lambda\mu} (2 - \delta_{\alpha\alpha'})}{M - \mu^2/2M - E} + C_{\lambda\mu} \frac{p^2 (1 - \delta_{\alpha\alpha'})}{E + \varepsilon - M} + \frac{p^2}{4\pi^2} \int_0^{M-2\mu^2/M} \frac{i dE'}{p'} \left\{ \frac{\sigma_1(E')}{E' + E} + \frac{\sigma_2(-E')}{E' - E} \right\}; \quad (15)$$

$$D_{-}(E) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{M}\right) D_{-}(M) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{M}\right) D_{+}(M) = \frac{p^2}{4\pi^2} \int_M^{\infty} \frac{dE'}{p'} \left\{ \frac{\sigma_{-}(E')}{E' - E} + \frac{\sigma_{+}(E')}{E' + E} \right\} + \left( \frac{2f^2}{\mu^2} \right) \frac{p^2 \delta_{\lambda\mu} (2 - \delta_{\alpha\alpha'})}{M - \mu^2/2M + E} - C_{\lambda\mu} \frac{p^2 (1 - \delta_{\alpha\alpha'})}{E - \varepsilon + M} + \frac{p^2}{4\pi^2} \int_0^{M-2\mu^2/M} \frac{i dE'}{p'} \left\{ \frac{\sigma_1(E')}{E' - E} + \frac{\sigma_2(-E')}{E' + E} \right\}, \quad (16)$$

где поляризационные и зарядовые индексы у величин  $D_{\pm}(E)$ ,  $\sigma_{\pm}(E)$ ,  $\sigma_{1,2}(E)$  выбираются в соответствии с формулами (12) и (13). Константу  $C_{\lambda\mu}$  в (15) и (16) в хорошем приближении можно выразить через энергию связи  $\varepsilon$  дейтрона:  $C_{\lambda\mu} \cong \delta_{\lambda\mu} \varepsilon^{-1/2} M^{-3/2}$ ;  $\sigma_1(E)$  — полное сечение аннигиляции при столкновении нуклона с антинуклоном на число мезонов от 2 до  $2M/\mu$ , аналитически продолженное в область  $E < M$ ;  $\sigma_2(-E)$  — полное сечение аннигиляции на число мезонов от 2 до  $\sqrt{2}M/\mu$ , аналитически продолженное в область  $-M < E < 0$ .

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
22 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. С. Фрадкин, ЖЭТФ, 28, 750 (1955). <sup>2</sup> Л. Д. Ландау, И. Я. Померанчук, ДАН, 102, 489 (1955). <sup>3</sup> М. L. Goldberger, Phys. Rev., 99, 979 (1955). <sup>4</sup> М. Goldberger, Н. Miyawara, R. Oehme, Phys. Rev., 99, 986 (1955). <sup>5</sup> R. Karplus, М. Ruderman, Phys. Rev., 98, 771 (1955).

К. Н. БУЛАНОВА и А. В. ЛУИЗОВ

# ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ВИДИМОСТЬ ПРОБЛЕСКОВЫХ ОГНЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 V 1956)

Широко применяемые для навигационных ограждений проблесковые огни видны наблюдателю в виде периодических коротких световых вспышек различного цвета на фонах различной яркости. Между тем до сих пор зависимость между пороговым блеском вспышки и ее длительностью была достаточно изучена только для случая одиночных белых проблесков, наблюдаемых на совершенно темном фоне. Мы поставили себе целью изучить, как влияют на эту зависимость: 1) период  $T$ , с которым повторяются проблески; 2) цвет огня — белый, зеленый и красный; 3) яркость фона  $B$ .

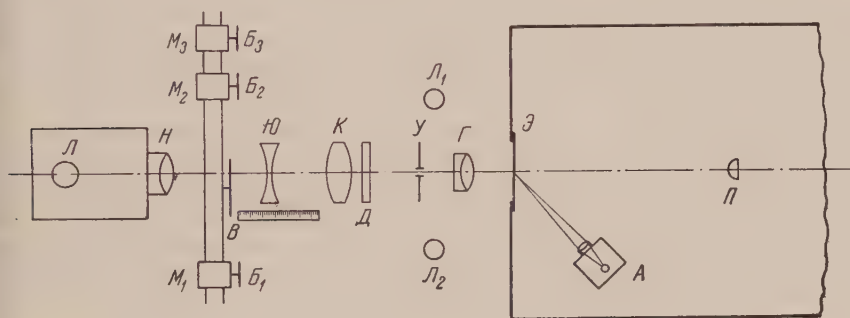


Рис. 1

Вопрос о влиянии периода на пороговый блеск вспышки сначала был рассмотрен теоретически. Из формулы Блонделя и Рея легко вывести <sup>(1,2)</sup>, что видимый блеск  $S$  источника света после прекращения его действия у глаз спадает по закону

$$S = S' \frac{\vartheta^2}{(\vartheta + t)^2}, \quad (1)$$

где  $S'$  — видимый блеск в момент, когда свет перестал действовать на глаз;  $t$  — время, отсчитанное от этого момента;  $\vartheta$  — постоянная величина — эффективное время сохранения зрительного впечатления.

Пользуясь формулой (1), можно вычислить, какая часть впечатления предыдущих вспышек остается к моменту действия данной вспышки, таким образом рассчитать влияние периода на пороговый блеск — сокращение периода должно понижать пороговый блеск. Однако расчет показал, что при переходе от короткого периода  $T=1$  сек. к периоду  $T=5$  сек. пороговый блеск должен повыситься только приблизительно на 5%. Дальнейшее увеличение периода до бесконечности (одиночные вспышки) должно вызывать уже совсем ничтожное влияние на пороговый блеск.

Экспериментальное исследование проводилось на установке, схематически изображенной на рис. 1. Наблюдатель, опираясь на подбородник  $П$ ,

смотрит на красную точку, отбрасываемую на экран Э проектором А. На угловом расстоянии около  $14'$  от фиксационной точки происходят вспышки света в те моменты, когда пучок света, идущий от лампы Л, может доходить до экрана. Период и длительность вспышек обусловлены тем, какой из моторов  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  придвинут к пучку света и как открыт секторный диск  $B_1$ ,  $B_2$  или  $B_3$ . Объектив Н создает в плоскости дисков действительное изображение нити лампы Л; линза К служит конденсатором, освещающим отверстие в диафрагме У, проектируемое объективом Г в виде малого пятна (40) на экране Э. Ослабление блеска вспышки осуществляется понижением канала лампы Л, перемещением рассеивающей линзы Ю и фильтрами. Лампы  $L_1$  и  $L_2$  создают тот или иной фон.

Для определения зависимости порогового блеска  $E$  от периода  $T$  все секторные диски В устанавливали так, чтобы они давали одну и ту же длительность вспышки  $\tau$ . Наблюдатель предлагалось после сигнала «внимание» считать все замеченные и не замеченные вспышки.

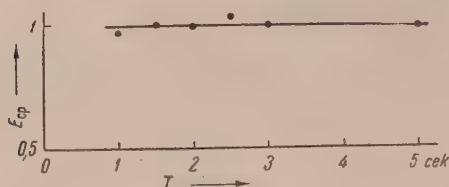


Рис. 2

Затем, вдвигая в пучок тот или иной из дисков  $B_1 - B_3$ , пускали его в действие на 30 сек. Период вспышек и их число не были известны наблюдателю, и таким образом правильность его ответов контролировалась. Пороговым считался тот блеск вспышки, при котором наблюдатель замечал 80% произведенных вспышек. Измерения были проведены с 5 наблюдателями для периодов 1; 1,5; 2; 2,5; 3 и 5 сек для белых и цветных источников (красного и зеленого) в темноте и на фоне яркостью до 100 асб при длительностях  $\tau = 0,1$  и 0,3 сек.

Результаты каждой серии наблюдений были выражены в относительных единицах путем деления порогового блеска при каждом периоде на пороговый блеск при  $T = 5$  сек. Средние из всех наблюдений результаты приведены на рис. 2. Мы видим, что максимальное отклонение точек от горизонтальной прямой не превосходит 3%. Итак, пороговый блеск практически не зависит от периода, по крайней мере в пределах от 1 до 5 сек.

Этот результат противоречит формуле М. В. Соколова (3), согласно которой удлинение периода приводит к ощутимому повышению порогового блеска. Следует сказать, что удлинение периода, по нашим данным, влияет на вероятность заметить каждую из вспышек, но вероятность заметить хотя бы одну вспышку из серии их, длящейся некоторое время (например 30 сек.), конечно, уменьшается, так как чем больше период, тем меньше вспышек произойдет за это время. Видимо, здесь следует искать причины расхождения наших результатов с формулой М. В. Соколова. К сожалению из статей (4, 5) на которые ссылается М. В. Соколов, нельзя понять, как определяли пороговый блеск их авторы.

Установив независимость порогового блеска от периода, мы смогли проводить дальнейшие измерения, пользуясь непериодически вспышками. Пороговый блеск  $E$  определялся в зависимости от длительности вспышки на уже описанной установке (см. рис. 1), к которой был добавлен еще только диск В, служащий для контроля правильности ответов наблюдателя. Диск В разделен на 20 секторов, в 10 из которых сделаны отверстия без всякого порядка в чередовании с непрорезанными секторами. При каждой вспышке диск поворачивался на один сектор, и свет то попадал то не попадал на экран. Экспериментатор же всегда предупреждал наблюдателя словом «внимание», и наблюдатель отвечал «да» или «нет», т. е. увидел он вспышку или не увидел. Пороговым считался тот блеск  $E$ , при котором наблюдатель давал 16 правильных ответов из 20.

При каждом цвете источника и каждой яркости фона В определяли



зависимость  $E$  от  $\tau$ . Наблюдателей было также 5 и с каждым измерения повторялись по 5 раз. Длительности вспышки были 0,04; 0,1; 0,3; 0,6; 1,2; 2,5 сек. Яркости фона 0;  $10^{-4}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-1}$ ; 1; 10; 100 асб.

Выяснилось, что при всех яркостях фона зависимость порогового количества блеска  $y$  от длительности вспышки в пределах точности измерений удовлетворяет линейной зависимости

$$y = a\tau + b. \quad (2)$$

Здесь  $y$  — пороговое количество блеска, т. е. произведение блеска на длительность на пороге видимости:  $y = E\tau$ . Коэффициенты  $a$  и  $b$  дают возможность определить пороговый блеск  $E_\infty$  для очень длительной вспышки и эффективное время сохранения зрительного впечатления  $\vartheta$ , так как

$$a = E_\infty, \quad b = E_\infty \vartheta.$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  зависят от яркости фона и почти не зависят от цвета источника. Вычисленные по ним значения  $E_\infty$  и  $\vartheta$  приведены в табл. 1.

Очень малая разница значений  $E_\infty$  и  $\vartheta$ , полученных при данной яркости фона, но для разных цветов источника, позволяет сделать вывод, что оба параметра практически зависят только от яркости фона. Поэтому мы сочли возможным получить их средние значения для всех трех цветов и построить соответствующие графики (см. рис. 3). Заметим, что мы находили пороговый блеск, который дает возможность только заметить проблеск, а не распознать его цвет.

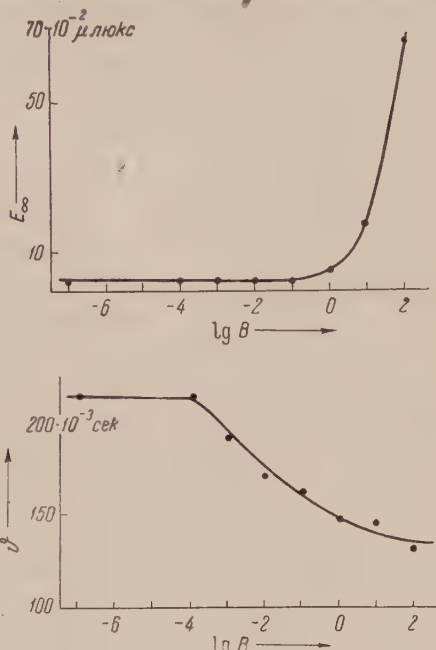


Рис. 3. Среднее для трех цветов

Таблица

Эффективное время сохранения зрительного впечатления  $\vartheta$  и пороговый блеск при неограниченном времени наблюдения  $E$  в зависимости от яркости фона  $B$

Цвет источника	$B$ в апостильбах							
	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	100
	$\vartheta$ в сек. $10^{-3}$							
Белый . . . . .	218	218	205	182	163	148	141	138
Зеленый . . . . .	214	215	188	174	167	148	158	136
Красный . . . . .	210	208	183	161	163	150	142	132
Средн. . . . .	214	214	192	172	164	149	147	135
	$E$ в микролюксах $\cdot 10^{-3}$							
	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1	10	100
	$\vartheta$ в сек. $10^{-3}$							
Белый . . . . .	1,93	1,93	2,00	2,14	2,44	5,49	27,0	68,6
Зеленый . . . . .	2,06	1,86	2,35	2,50	3,0	5,40	12,8	59,6
Красный . . . . .	2,29	2,30	2,41	2,86	3,20	6,34	14,0	72,0
Средн. . . . .	2,09	2,03	2,25	2,50	2,88	5,71	17,9	66,7

Результаты работы в целом позволяют найти пороговый блеск  $E$  проблескового огня белого, зеленого или красного цвета, имеющего период от одной секунды до бесконечности и любую длительность  $\tau$  при яркости фона  $B$  от 0 до 100 асб.

Для расчета следует пользоваться формулой (2), переписанной в виде

$$E = E_{\infty} \left( 1 + \frac{\vartheta}{\tau} \right). \quad (3)$$

Параметры  $E_{\infty}$  и  $\vartheta$  для заданной яркости  $B$  определяются по рис. 3. Цвет и период во внимание принимать не следует.

Поступило  
12 IV 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Луизов, ДАН, 57, № 8, 779 (1947). <sup>2</sup> А. В. Луизов, Проблемы физиол. оптики, 7, 57 (1949). <sup>3</sup> М. В. Соколов, Проблемы физиол. оптики, 4, 146 (1948). <sup>4</sup> Н. А. Вишневский, В. А. Цирлин, Светотехника, № 10, 213 (1987). <sup>5</sup> Н. А. Вишневский, В. А. Цирлин, Светотехника, № 6, 7 (1934). <sup>6</sup> А. В. Луизов, ДАН, 98, № 1, 55 (1954).

Ю. Б. КУДРЯШОВ

**ПРИРОДЕ И ХАРАКТЕРЕ НАКОПЛЕНИЯ ГЕМОЛИТИЧЕСКОГО  
ФАКТОРА, ПОЯВЛЯЮЩЕГОСЯ В ПЕЧЕНИ КРЫС, ОБЛУЧЕННЫХ  
РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ**

*(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 6 II 1956)*

По мнению ряда авторов, в организме облученных животных происходит образование токсических продуктов, играющих определенную роль в процессе лучевого поражения. В последнее время Б. Н. Тарусовым и др. <sup>(1)</sup> было обнаружено, что в печени облученных мышей появляется гемолитический фактор, обладающий, очевидно, и цитотоксическими свойствами. Таким образом, речь идет о существовании ранее неизвестного фактора — гемолитического фактора, появляющегося в печени облученных животных.

В литературе широко изучен вопрос о тканевых гемолизинах, т. е. гемолизинах селезенки, слюны, лимфатических желез <sup>(2)</sup>, желудка <sup>(3)</sup> и других органов животных, автолизированных гомогенатов любых органов животных <sup>(4)</sup>, а также в тканях злокачественных опухолей <sup>(5)</sup>. При голодании, острой желтой дистрофии печени, при отравлении животными грибами, острой желтой дистрофии печени, при отравлении животных фенилендиамином и толуолдиамином липоиды их приобретают способность к гемолизу <sup>(7)</sup>. Свежая печень и некоторые другие ткани здоровых животных всегда оказывались гемолитически неактивными.

Исследуя химическую природу тканевых гемолизин, Пондер <sup>(8,9)</sup>, В. Горкин <sup>(6)</sup> и др. обнаружили, что все тканевые гемолизины, за исключением термолабильного гемолизина раковых опухолей <sup>(5)</sup>, обладают свойствами высших непредельных жирных кислот и их солей. По мнению ряда авторов, и в частности Пондера, к тканевым гемолизинам можно отнести, помимо жирных кислот, еще вещество, растворяющееся в спирте, но не растворяющееся в эфире (лизолецитиноподобное вещество). Однако из гемолитически активных тканей окончательно выделена лишь цис-вакценовая кислота, являющаяся изомером олеиновой кислоты <sup>(10)</sup>.

Целью настоящей работы явилось исследование некоторых свойств гемолитического фактора, появляющегося в печени крыс после их облучения, выяснения динамики накопления гемолизина в ходе лучевого поражения. Материалом для исследования послужили крысы самцы (весом 90—100 г), облученные дозами 500 и 1000 г. (Прибор РУМ-3, фильтры: Al 1,0 мм; 0,5 мм; облучение велось при 180 кв и 15 ма). В опыт из партии (10—12 шт.) облученных животных брались крысы, обладающие средней потерей веса тела. Исследовалась печень, размельченная в 5-кратном объеме 0,9%-го раствора NaCl. Гомогенат центрифугировался и полученный осадок печени разбавлялся последовательно вдвое 0,9% раствором NaCl (всего готовилось 12 разбавлений).

Для исследования бралось по 0,5 мл разбавленного экстракта печени и к этому объему добавлялось 0,2 мл 4% взвеси эритроцитов (в опыт брать отмытые от плазмы эритроциты, а не цельная кровь, так как, согласно литературным данным <sup>(4)</sup> и по нашим исследованиям, белки плазмы крови тормозят гемолиз).



Полученные пробы инкубировались при 37° 1 час и ставились в холодильник при +5°. Пробы анализировались в различные сроки после начала их содержания при +5°. Гемолиз выражался в процентах при визуальном сравнении со стандартными растворами. За 100% гемолиз стандарт принимался гемолиз 0,2 мл 4% взвеси в 0,9% растворе NaCl эритроцитов при добавлении к ним 0,5 мл дистиллированной воды. Контролем служила та же реакция с экстрактами из печени здоровых крыс.

Все полученные нами экстракты как от здоровых, так и от облученных крыс имели pH 7,38—7,40. В качестве примера анализа проб при приведем анализы опыта от 5 XII 1955 г. (см. табл. 1).

Таблица

Гемолиз (в процентах) под влиянием экстрактов печени облученных крыс при содержании проб при +5° (доза 500 г вторые сутки после облучения)

№№ проб	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Время анализа проб при +5° в час.	Степень разведения											
	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024	1/2048	1/4096
24 О	—	—	—	3	8	3	5	—	—	—	—	—
К	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36 О	—	—	3	5	10	5	5	5	5	—	—	—
К	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48 О	—	—	3	5	15	10	10	10	10	—	—	—
К	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60 О	—	—	3	5	15	10	10	10	10	—	—	—
К	—	—	следы			—	—	—	—	—	—	—

Примечание. О — экстракт печени облученных крыс, К — экстракт печени здоровых крыс.

Максимальный гемолиз (+15%) в данном случае наблюдается при разведении исходного экстракта 1/32 и наступает через 48 час. после начала содержания проб при +5°.

Из табл. 1 можно заключить, что экстракт печени облученных крыс в отличие от экстракта печени здоровых животных, обладает гемолитической активностью.

При исследовании гемолиза в пробах с различными концентрациями экстрактов печени облученных крыс обнаруживается, что гемолитическая реакция отсутствует при высокой концентрации экстракта и происходит при его разведении (табл. 1). Задержка гемолиза при высоких концентрациях экстракта имеет внешнее сходство с некоторыми иммунно-химическими реакциями (агглютинации, преципитации). Максимальное значение гемолиза наступает через 48—60 час. содержания проб при +5°. Сравнительной активности различных печеночных экстрактов, мы пользовались теми же концентрациями экстрактов, которые вызывали максимальный эффект гемолиза при содержании проб в холодильнике в течение 48—60 час.

Из рис. 1 и 2 следует, что способность печени к гемолизу проявляется уже в первые часы (часто наблюдалось и в первый час) после облучения крыс и возрастает с увеличением срока лучевого поражения животных. Максимальный гемолитический эффект совпадает с максимальной гибелью животных после облучения, однако при выживании крыс (доза 500 г, начиная с 14 дня после облучения) активность гемолитического фактора постепенно снижается, доходя до нуля. Вполне возможно, что у выживающих животных не обнаруживается такой гемолитической активности, как встречается у крыс перед гибелью (отрезок кривой *ab* на рис. 1 не исследовался).

Таким образом, исследуемый нами гемолитический фактор тесно связан с лучевым поражением организма. Исследование природы гемолитического фактора. При кипячении исследуемого печеночного водно-солевого гомогената.

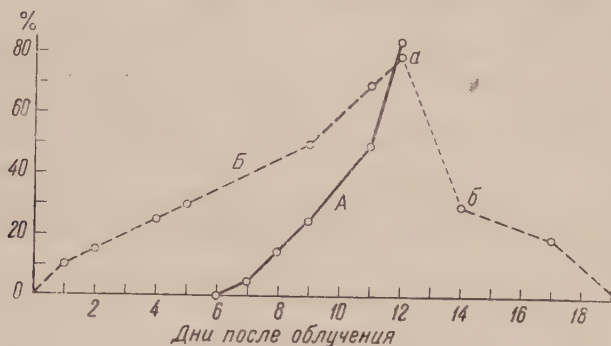


Рис. 1. Гемолитическая активность печени облученных крыс (доза 1000 г). А — процент гибели животных, Б — процент гемолиза

а в течение 2 час. активность гемолитического фактора не уменьшается. При центрифугировании кипяченую вытяжку в течение 15 мин. при 3000 об/мин, обнаружили, что вся гемолитическая активность сосредоточивается в осадке, в то время как центрифугат остается неактивным. Таким образом, исследуемый нами гемолитический фактор термостабилен и увлекается децентрированным при кипячении белком в осадок. Повидимому, гемолитическая активность печени является результатом образования гемолитического фактора *in vivo*, так как кипячение свежего гомогената предотвращает возможные процессы автолиза в вытяжке.

При исследовании химической природы гемолитического фактора печени облученных крыс воспользовались методикой очистки гемолизина, описанной В. З. Горкиным в 1953 г. (6). Принцип очистки гемолизина основан на экстракции гемолизина бутанолом, эфиром, водой при pH 8 и отделении ионных солей ненасыщенных жирных кислот в органических растворах.

Из водно-солевых гомогенатов гемолитический фактор переходит в бутаноловую и эфирную фракции, экстрагируется водой при pH 8, а эфиром в системе эфир — вода при pH 5 (см. схему).

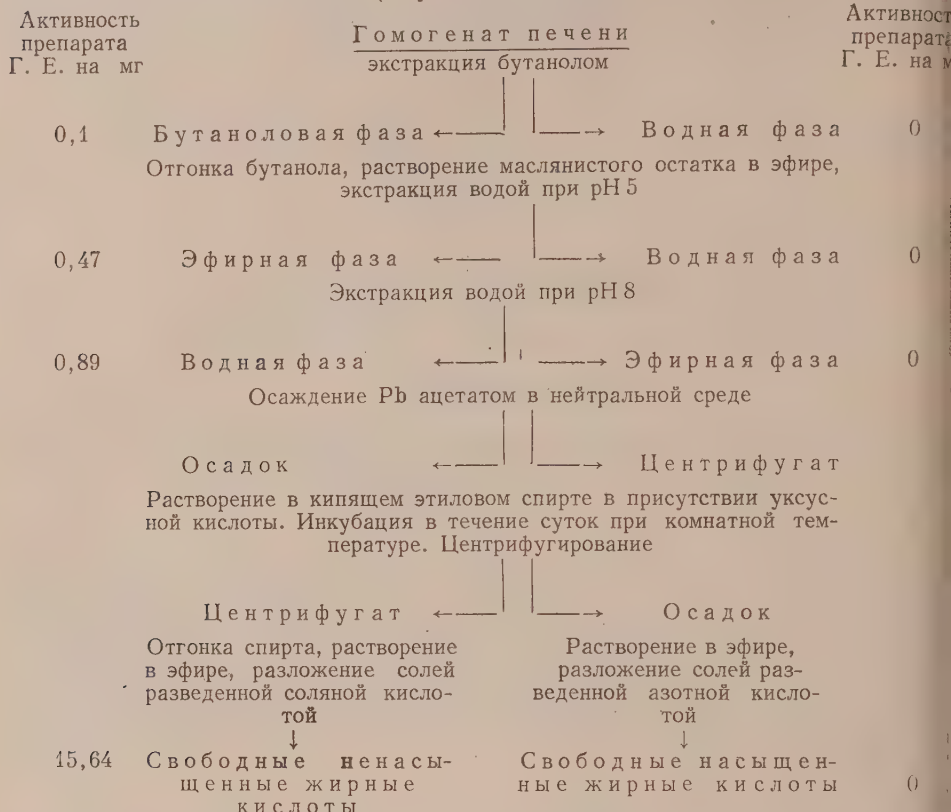
Из изложенного ясно, что гемолитический фактор обладает свойствами жирных кислот. Получив свободные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, мы обнаружили, что вся гемолитическая активность сосредоточивается в фракции ненасыщенных жирных кислот. По мере очистки гемолитического фактора происходит увеличение его активности. Все исследованные отбрасывавшиеся нами фракции были гемолитически неактивны. В некоторых опытах контрольные пробы оказывали слабое гемолитическое действие на эритроциты. Этот факт можно объяснить, повидимому, тем, что в самой печени здоровых животных есть непредельные жирные



Рис. 2. Гемолитическая активность печени облученных крыс (доза 100 г, вес крыс по 100 г). Обозначения те же

# СХЕМА

очистки гемолитического фактора, образующегося в печени крысы, облученной дозой 650 г (4 сутки после облучения)



кислоты, а также и тем, что во время обработки печени успевает образоваться в незначительном количестве тканевый гемолизин. Во всех случаях, когда контроль был активен, гемолитическая активность его была меньше, чем в параллельном ему опыте.

На основании изложенного мы считаем, что гемолитический фактор обнаруженный в печени облученных крыс, тесно связан с лучевым поражением организма, является ненасыщенной жирной кислотой и обладает свойствами известных в литературе тканевых гемолизинов.

Поступило  
1 II 1956

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Н. Тарусов, Основы биологического действия радиоактивных излучений, М., 1954.
- <sup>2</sup> Л. А. Тарасевич, К учению о гемолизинах, Одесса, 1900.
- <sup>3</sup> В. З. Горкин, Биохимия, 18, 227 (1953).
- <sup>4</sup> В. З. Горкин, Усп. совр. биол., 36, 195 (1953).
- <sup>5</sup> L. Gross, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 65, 292 (1949).
- <sup>6</sup> В. З. Горкин, ДАН, 90, 837 (1953).
- <sup>7</sup> Н. Б. Медведева, Нормальная и патологическая физиология жирового и липоидного обмена, М., 1955.
- <sup>8</sup> E. Ponder, J. Gen. Physiol., 34, 551 (1951).
- <sup>9</sup> E. Ponder, J. Gen. Physiol., 35, 361 (1952).
- <sup>10</sup> E. Ponder, J. Gen. Physiol., 36, 723 (1953).

В. П. БУТУЗОВ, Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ и Г. П. ШАХОВСКОЙ

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ЦИНКА, КАДМИЯ, ТАЛЛИЯ И СУРЬМЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 30 000 КГ/СМ<sup>2</sup>

(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 IX 1955)

До настоящего времени исследования влияния давления на температуру плавления веществ проводились при сравнительно невысоких температурах <sup>(1)</sup>. Это объясняется тем, что получение высоких температур в установках сверхвысокого давления представляет большие технические трудности. Применяемая нами аппаратура сверхвысокого давления и методика исследования <sup>(2)</sup> позволила значительно расширить температурные границы исследования в установках сверхвысокого давления. В настоящей работе изучено влияние давления на температуру плавления химически чистых цинка, кадмия, таллия и сурьмы.

На рис. 1 приведены кривые плавления цинка, кадмия и таллия до давления 30 000 кг/см<sup>2</sup>, построенные по экспериментальным данным. Точность измерения давления (измеряемая манганиновым анометром) составляла  $\pm 100$  кг/см<sup>2</sup>, температуры  $\pm 3^\circ$ . Из рис. 1 видно, что с увеличением давления температура плавления этих металлов повышается; так, приложение гидростатического давления в 30 000 кг/см<sup>2</sup> повышает точку плавления цинка на  $129^\circ$ , кадмия на  $87^\circ$  и таллия на  $190^\circ$ . Во всем исследованном интервале давлений повышение температуры плавления цинка и кадмия происходит в пределах точности экспериментов равномерно и составляет для цинка  $4,3^\circ$ , а для кадмия  $6,2^\circ$  на каждые 1000 кг/см<sup>2</sup>. Температура плавления таллия изменяется с ростом давления по плавной кривой, вогнутой к оси давления.

С увеличением давления рост температуры плавления таллия несколько замедляется; так, в начале кривой плавления на каждые 1000 кг/см<sup>2</sup> температура плавления увеличивается на  $6,7^\circ$ , при давлении 30 000 кг/см<sup>2</sup> повышение температуры плавления происходит только на  $6,0^\circ$ .

Значительно больший интерес представляет изучение влияния давления на температуру плавления сурьмы. На рис. 2 представлена кривая плавления сурьмы до давления 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Приведенные данные показывают, что с ростом давления температура плавления сурьмы понижается, причем наклон кривой плавления к оси давления увеличивается с  $0,45^\circ$  на 1000 кг/см<sup>2</sup> при давлении 1 кг/см<sup>2</sup> до  $2,6^\circ$  при давлении 30 000 кг/см<sup>2</sup>. Следовательно, сурьма, так же как висмут и таллий, обладает аномальным ходом кривой плавления в зависимости от давления. Известно, что для висмута и таллия понижение температуры плавления протекает до некоторого определенного давления, равного для висмута 17 400 кг/см<sup>2</sup> <sup>(3)</sup> и для

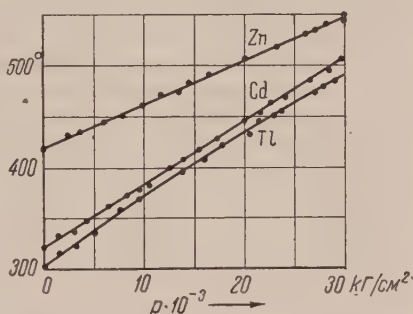


Рис. 1. Кривые плавления цинка, кадмия и таллия до давления 30 000 кг/см<sup>2</sup>.



таллия  $\sim 12\,000$  кГ/см<sup>2</sup> (<sup>1</sup>), выше которого оба металла кристаллизуются из расплава в новую модификацию. Аномальная зависимость температуры плавления сурьмы от давления, близость физических и химических свойств к свойствам висмута позволяют сделать вывод, что сурьма в области сверхвысоких давлений должна испытывать полиморфное превращение, аналогичное превращению BiI  $\rightarrow$  BiII. Проведенное термическое исследование сурьмы при давлениях до 30 000 кГ/см<sup>2</sup> и температурах от комнатной до температуры плавления не обнаружило полиморфного превращения в ис-

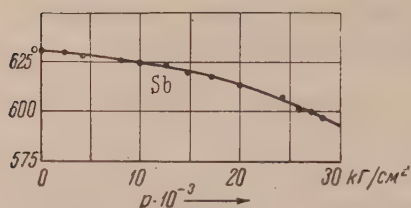


Рис. 2. Кривая плавления сурьмы до давления 30 000 кГ/см<sup>2</sup>

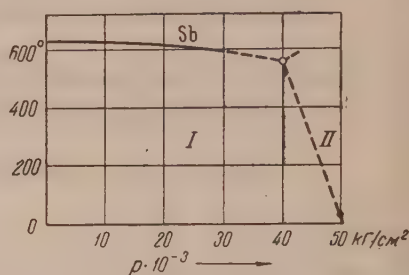


Рис. 3. Диаграмма состояния сурьмы

следованной области. Вероятно, полиморфное превращение сурьмы происходит при давлениях выше 30 000 кГ/см<sup>2</sup>.

При комнатной температуре Бриджменом установлен скачок величины скальвающего усилия сурьмы при давлении около 50 000 кГ/см<sup>2</sup> (<sup>4</sup>). На рис. 3 нанесена эта экспериментально полученная точка и пунктиром проведены вероятное продолжение кривой плавления и линия раздела двух полиморфных модификаций сурьмы. Таким образом, можно предполагать, что положение тройной точки на диаграмме состояния сурьмы будет определяться следующими параметрами:  $T \approx 550^\circ$  и  $p \approx 40\,000$  кГ/см<sup>2</sup>.

В работе принимал участие И. С. Жданов.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
12 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, L., 1949. <sup>2</sup> В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг, ДАН, 108, № 6 (1956). <sup>3</sup> В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, ДАН, 89, № 4, 651 (1953). <sup>4</sup> P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48, № 11, 892 (1935).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. Ю. ЛЕЩИНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ВОДОНАСЫЩЕНИЯ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРЫВУ  
ЗАТВЕРДЕВШИХ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ И БЕТОНОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 II 1956)

Влияние водонасыщения цементных растворов и бетонов на величину их прочности, на растяжение при изгибе и на разрыв было описано в ряде работ (1). Вследствие дискуссионного характера полученных результатов и имеющегося несоответствия их теории адсорбционного понижения прочности твердых тел нами была выполнена настоящая работа, которая позволя-

ет установить влияние адсорбционно-активной среды на механические свойства затвердевших цементных растворов и бетонов, выражающееся в изменении их прочности при водонасыщении. Наряду с понижением прочности бетона под воздействием водной среды установлено и повышающее прочность бетона на разрыв и на изгиб действие водной среды, выходящее очевидно, в здании более благоприятного объемно-напряженного состояния при достаточном заполнении жидкостью пористости цементного камня, являющегося пористым телом.

Поскольку водонасыщение бетона сказывается в основном во влиянии растворную часть бетона, наши опыты в больших масштабах проводились с образцами цементных растворов различных составов. Образцы хранились в водной среде, а различное водосодержание создавалось путем выдерживания образцов перед испытанием в воздушно-сухой среде и в сушильном шкафу (см табл. 1).

Приведенные (средние) результаты дают основание полагать, что наблюдаемое снижение прочности образцов при высушивании связано с потерей всей воды, а определенной ее части.

В наших опытах наибольшее снижение прочности соответствует потере 25% содержащейся в образцах воды ( $\omega$ ). С уменьшением процентного содержания в образцах цементного камня, являющегося носителем тонких пилляров, уменьшается и снижение прочности при высушивании.

Таблица 1

$R_p$  (в кг/см<sup>2</sup>) для растворов различных составов

Продолжит. высушивания	Цемент : песок					
	1:0	1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:4

А. Выдерживание перед испытанием  
в воздушно-сухой среде

Испыт. в во- де . . . .	50,6	50,0	48,6	36,4	31,1	24,1
1 час . . .	43,6	37,2	44,7	31,3	26,2	19,5
4 " . . .	40,1	31,4	35,8	31,0	25,3	19,2
12 " . . .	37,0	31,2	32,6	31,2	27,3	18,5

Б. Выдерживание перед испытанием  
в сушильном шкафу

5 мин. . .	34,1	36,6	35,5	27,7	26,1	17,7
10 " . . .	23,5	26,6	29,6	24,8	21,2	17,5
15 " . . .	19,7	19,6	28,8	23,1	21,9	15,8
30 " . . .	35,9	30,3	27,1	26,6	22,3	20,7
До постоян. веса . . .	59,8	63,9	49,9	47,2	43,9	33,3

Абсолютно-сухие образцы во всех случаях обладают наибольшей прочностью. Аналогичные результаты были получены нами в опытах с бетонными образцами, а также с образцами, хранившимися в стандартно-влажной среде.

В табл. 2 приведены результаты испытаний цементных образцов на разрыв при различном водонасыщении, а также насыщении неполярным керосином и водным раствором сульфитно-спиртовой барды — типичным поверхностно-активным пластификатором цемента\*. Эти результаты вполне со-

гласуются с данными П. А. Ребиндера и Г. И. Логгинова (4,5) по понижению твердости цементного камня.

Следует, однако, иметь в виду, что такое действие оказывает только поверхностно-активное вещество, находящееся в избытке в свободном состоянии. Пластификатор же ССБ, введенный с водой затворения или входящий в состав пластифицированного цемента и применяемый для повышения удобоукладываемости бетона, такого действия не должен оказывать, так

как поверхностно-активное вещество связывается в процессе гидратации и твердения.

Проведенные исследования устанавливают с несомненностью наличие адсорбционного понижения прочности по Ребиндеру (2—5) при работе бетона на разрыв и изгиб при любом влагосодержании бетона. Получаемую при испытаниях на приборе прочность  $R_p$  следует представлять в виде

$$R_p = R_0 - \Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3,$$

где  $R_0$  — истинная прочность материала в сухом воздухе;  $\Delta R_1$  — величина адсорбционного понижения прочности по Ребиндеру;  $\Delta R_2$  — величина повышения прочности при достаточно полном насыщении — заполнении капилляров жидкостью в результате создающегося объемно-напряженного состояния;  $\Delta R_3 = f(\omega)$  — величина повышения прочности за счет капиллярных сил.

При  $\omega = 0$  и  $\omega = 100\%$   $\Delta R_3 = 0$ . В промежуточных стадиях имеет место влияние менисков, выражающееся в незначительном повышении прочности, порядка 5%.

Величина  $\Delta R_1$  резко зависит от адсорбционно-химической природы материала камня и среды — ее поверхностной активности, а  $\Delta R_2$  почти не специфична и зависит только от структуры камня, характера его пористости и степени водонасыщения. Величина  $R_0$  получается при испытании абсолютно-сухих образцов и, как показывают опыты, является максимальной. Следовательно,  $\Delta R_1$  всегда больше  $\Delta R_2$ .

В зависимости от степени водонасыщения материала, а также от применяемой для насыщения жидкости имеют место следующие основные случаи.

1. Бетон в водонасыщенном состоянии,  $\Delta R_1 > \Delta R_2$ , а следовательно всегда  $R_p < R_0$ .

2. Бетон в воздушно-сухом состоянии,  $R_p = R'_p$ . Недостаточное заполнение пор и капилляров жидкостью обуславливает уменьшение величины  $\Delta R_2$ . Величина  $\Delta R_1$ , определяемая в основном адсорбционным эффектом, практически не меняется,  $\Delta R_1 \gg \Delta R_2$  и  $R_{p(\text{возд. сух})} < R'_p$ .

3. Бетон в абсолютно-сухом состоянии,  $\Delta R_1 = 0$  и  $\Delta R_2 = 0$ ,  $R_p = R_0$ .

\* Эти опыты приведены по рекомендации акад. П. А. Ребиндера.



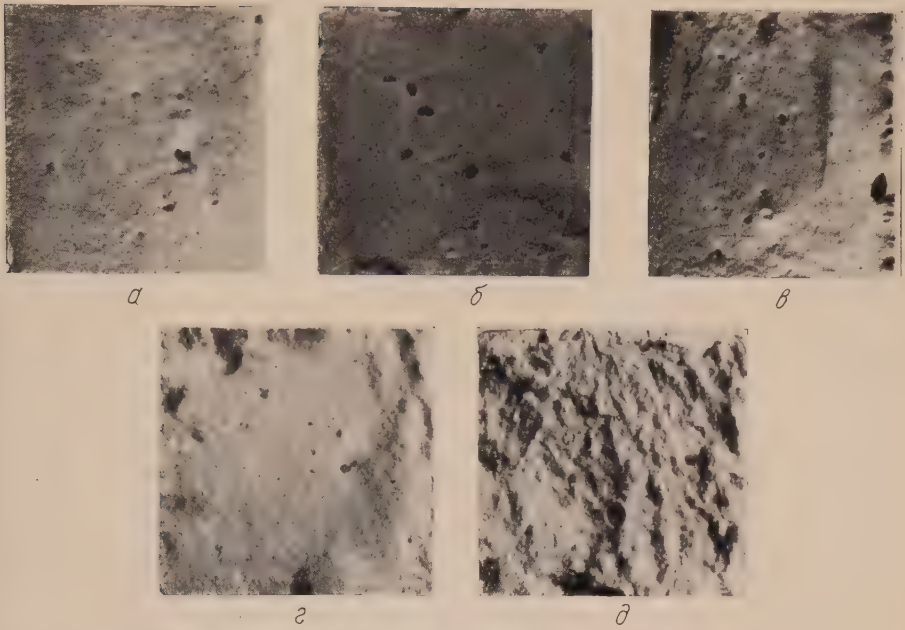


Рис. 1. Поверхность разрыва балочек. По мере высушивания увеличивается шероховатость поверхности. *а* — испытаны в воде, *б* — после 8-часового воздушного хранения, *в* — после 12-часового воздушного хранения, *г* — после 24-часового воздушного хранения, *д* — после высушивания до постоянного веса



Рис. 1. Кристалл циркона с неравномерно разрезанными гранями среди полевошпатовой породы. Снято без анализатора. 150X



Рис. 2. Корродированный кристалл циркона в граните (рельефное зерно в центре). Светлое — полевои шпат, темные выделения — магнетит. Снято без анализатора. 65X





4. Бетон насыщен неполярной жидкостью,  $\Delta R_1 = 0$ ,  $\Delta R_2 > 0$ ,  $R_p = R_0 + \Delta R_2 = R_{\max}$ .

5. Бетон насыщен жидкостью, содержащей поверхностно-активную обавку.  $\Delta R_1 \rightarrow \max$  и, следовательно,  $R_p = R_{\min}$ .

Указанные положения находятся в соответствии с результатами проведенных опытов. При испытании цементных образцов на изгиб была замечена четко выраженная зависимость вида и поверхности разрыва от степени водонасыщения (рис. 1 и 2), которая иллюстрирует влияние объемно-напряженного состояния материала на характер разрушения.

Следует отметить, что повышение прочности цементных образцов при водонасыщении носит обратимый характер только при воздушном просушивании; в этом случае повторное водонасыщение повышает прочность образцов на изгиб и разрыв. В случае полного высушивания повторное водонасыщение не только не способствует повышению прочности, но снижает прочность образцов. Следует считать, что для тонких капилляров вследствие высоких вязких сопротивлений и капиллярного заземления жидкость не заполняет в достаточной мере поры и капилляры цементного камня. В этом случае действует адсорбционный эффект понижения прочности в результате понижения поверхностной энергии (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) вследствие проникновения адсорбционных слоев в микротрещины и капилляры. Характер поверхности разрыва для таких образцов аналогичен поверхности разрыва сухих образцов.

Проведенная работа показала снижение прочности растворов и бетонов на разрыв и растяжение при изгибе при их водонасыщении в полном соответствии с теорией адсорбционного понижения прочности. Наряду с этим установлена зависимость величины прочности от степени водонасыщения и показано наличие относительного повышения прочности, определяемого объемно-напряженным состоянием, являющимся функцией степени водонасыщения.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру и проф. Г. Д. Цискрели за внимание к настоящей работе.

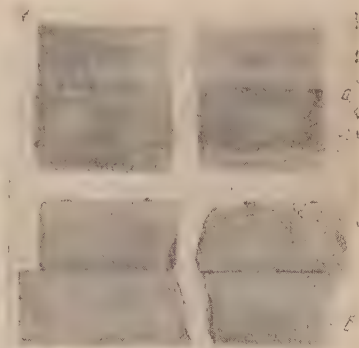


Рис. 2. Излом цементных балочек, а — водонасыщенных, б — сухих

Поступило  
2 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Александров, Цемент, 12, 6 (1935); К. А. Мальцев, Гидротехническое строительство, 8, 21 (1954); Г. Д. Цискрели, Сопротивление растяжению неармированных и армированных бетонов, 1954. <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Юбил. сборн., посвящен. 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, ч. 1, Изд. АН СССР, 1947. В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, 1954. <sup>4</sup> П. А. Ребиндер, Физико-химические основы действия поверхностно-активных добавок в цементном камне, растворах и бетонах, в книге Ю. М. Бутт, Т. М. Беркович, Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками, 1953. <sup>5</sup> П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, Вестн. АН СССР, 10, 47 (1951).





А. Н. БАШКИРОВ, Ю. Б. КАГАН и Л. И. ЗВЕЗДКИНА

## СИНТЕЗ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

(Представлено академиком А. А. Баландиным 23 I 1956)

Развитие каталитических синтезов из окиси углерода и водорода с момента их открытия шло по двум основным направлениям; с одной стороны, разрабатывались синтезы углеводородов, с другой — синтезы спиртов.

Первое из этих направлений привело, как известно, к нахождению многочисленных новых катализаторов и созданию ряда процессов, позволяющих получать различные углеводороды, начиная от метана и кончая высокомолекулярным парафином. Синтез из СО и Н<sub>2</sub> жидких, преимущественно неразветвленных алифатических углеводородов осуществлен в промышленности (<sup>1,2</sup>).

Значительно меньшие успехи достигнуты в области синтеза спиртов. В широком промышленном масштабе осуществляется только синтез метилового спирта. Получивший некоторое распространение синтез изобутилового масла дает продукт, содержащий обычно более 50% метанола, около 2% изобутилового спирта и несколько процентов других высших спиртов, и является по существу синтезом метанола с некоторой примесью высших спиртов (<sup>1</sup>). Прошедший полупромышленные испытания немецкий «синол-процесс» дает смесь продуктов, состоящую почти из равных количеств углеводородов и высших жирных спиртов с небольшой примесью других кислородсодержащих органических соединений (<sup>1,3</sup>).

Таким образом, в отличие от синтеза высших углеводородов, синтез высших спиртов не только не осуществлен в промышленности, но даже до конца не разработан.

Нахождение метода синтеза из СО и Н<sub>2</sub> высших жирных спиртов с достаточно высоким выходом целевого продукта имеет научный и практический интерес.

С целью осуществления такого процесса нами были разработаны и испытаны в синтезе различным образом промотированные железные катализаторы, работающие в интервале температур от 150 до 170°. Каталитическое гидрирование окиси углерода приводит в этих условиях к получению жидких продуктов, состоящих на 80—90% из кислородсодержащих органических соединений. Доля спиртов в этих жидких продуктах синтеза достигает 5—80%. Наряду со спиртами образуется 5—10% карбонильных соединений (преимущественно альдегидов), дополнительное гидрирование которых, подобное применяемому в «оксопроцессе» (<sup>4</sup>), позволит увеличить содержание спиртов в получаемых продуктах до 85—90%.

В широкой фракции, выкипающей в пределах 105—200°, содержание органических кислородсодержащих соединений приближается к 100%. Выход жидких продуктов синтеза (исключая воду) достигает 160—170 мл/нм<sup>3</sup> переработанного газа (СО + 2Н<sub>2</sub>). Производительность катализаторов в опытах с применением рециркуляции обратного газа при коэффициенте циркуляции, равном 7, достигает 1,1 л жидкого продукта на 1 л катализатора в сутки, что соответствует полному превращению окиси углерода при объемной скорости 300 час<sup>-1</sup> (против 150 час<sup>-1</sup> в синол-

## Характеристика выделенных спиртов

Спирт	Т. кип., °С <sub>мм</sub>			Гидроксильное число		$n_{20}^d$		Т. пл. фенилуретана, °С		Результаты элементарного анализа в %									
	найд.		лит. данные (°)	найд.	выч.	найд.	лит. данные	найд.	лит. данные (1°)	спирта					фенилуретана				
										найд.		выч.		найд.		выч.			найд.
											С	Н	С	Н	С	Н	С	Н	С
CH <sub>3</sub> OH	64,6—65	64,7	1703	1753	1,3313	1,3290(7)				37,39	12,51	37,50	12,50						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,2—78,8	78,3	1218	1220	1,3627	1,3623(7)				—	—	—	—						
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	96,5—97,5	97,2	905	934	1,3849	1,3849(8)				52,02	13,03	52,17	13,04						
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	116,9—117,1	117,0	762	758	1,3992	1,3993(8)		58,1—58,5*	60	64,85	13,52	64,85	13,51	68,48	7,73	7,19	68,39	7,77	7,25
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	136,5—137,1	137,8	634	637	1,4099	1,4099(8)		46—46,4*	46	68,17	13,67	68,16	13,63	69,60	8,24	6,74	69,56	8,21	6,76
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	156,4—157,4	157,1	533	550	1,4179	1,4181(8)		41—41,3*	41	70,47	13,69	70,58	13,72	70,60	8,58	6,38	70,58	8,59	6,33
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	75—77/10	74,7/10	487	484	1,4250	1,4250(9)		57*	59	72,28	13,80	72,41	13,79	71,52	9,00	5,94	71,48	8,93	5,95
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	87—89/10	87,7/10	427	432	1,4295	1,4304(9)				73,68	13,89	73,84	13,84						
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> OH	99—102/10	99,7/10	380	389	1,4339	1,4338(8)				74,96	13,86	75,00	13,89						
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH	110,1—115/10	111,4/10	359	355	1,4362	1,4366(8)				75,95	13,91	75,95	13,92						

\* Пробы смешения с фенилуретанами соответствующих спиртов депрессии температуры плавления не дали

ессе (<sup>5</sup>). В зависимости от состава катализатора и условий синтеза кционный состав получаемых продуктов может несколько изменяться. Для синтезов с газов  $H_2 : CO = 2 : 1$  характерно следующее распределение спиртов: на долю метилового спирта приходится около 10% от его количества полученных спиртов, доля спиртов  $C_2, C_3$  и  $C_4$  составляет до 50%, а количество спиртов выше  $C_4$  достигает 40%.

Из полученных продуктов синтеза были выделены и идентифицированы физическим константам, данным элементарного анализа, гидроксильным группам и, в некоторых случаях, температурам плавления и анализу фенольных спиртов следующие спирты: метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый, *n*-амиловый, *n*-гексиловый, *n*-гептиловый, *n*-октиловый, *n*-нониловый, *n*-дециловый.

Эти спирты составляют преобладающую часть исследованного продукта. Данные, характеризующие выделенные спирты, собраны в табл. 1.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

H. H. Storch, N. Golumbic, R. Anderson, The Fischer-Tropsch and related Syntheses, N. Y., 1951. <sup>2</sup>H. Pichler, Advances in Catalysis, **4**, 271 (1951). <sup>3</sup>W. Wenzel, Angew. Chem., **20**, 225 (1948). <sup>4</sup>Coke and Gas, **94**, 61, March 1947. <sup>5</sup>Coke and Gas, **100**, 273, September (1947). <sup>6</sup>H. Stage, Fette u. Seifen, **67** (1951). <sup>7</sup>H. Pichler, K. H. Ziesecke, B. Traeger, Brennstoffchemie, **31**, 361 (1950). <sup>8</sup>A. J. Vogel, J. Chem. Soc., **1948**, 1814. <sup>9</sup>Справочник физ.-хим. техн. велич., **1**, 1927, стр. 220. <sup>10</sup>В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан, А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, ИЛ, 1948.

Е. В. ГЕНКИНА, А. И. ФИНКЕЛЬШТЕЙН и А. А. АРТЕМЬЕВ  
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИСТОГО НИТРОЗИЛА

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 14 I 1956).

Изучению спектров поглощения хлористого нитрозила в видимой ультрафиолетовой областях посвящен ряд работ различных авторов (<sup>1-3</sup>). Эти авторы установили наличие в спектре поглощения газообразного нитрозилхлорида ряда широких полос с максимумом поглощения, соответствующим длинам волн 601,7; 475; 440; 335; 197; 150 мμ. Кроме этих широких полос в области 530—630 мμ, обнаружено шесть узких полос с длинами волн максимума поглощения 643,1; 615,8; 587,9; 561,2; 549,5; 538,5 мμ.

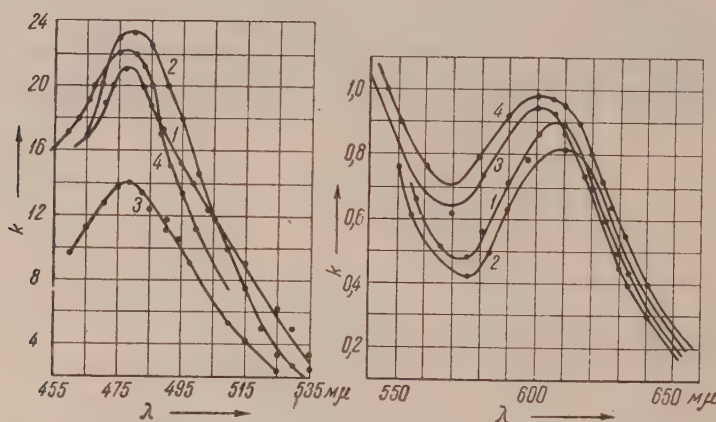
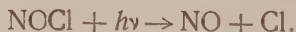


Рис. 1. Кривые поглощения растворов NOCl в неполярных инертных растворителях в видимой области спектра. 1 — в циклогексане; 2 — в гептане; 3 — в CCl<sub>4</sub>; 4 — в циклооктане

Наличие тонкой структуры в спектре газообразного нитрозилхлорида в области 400—450 мμ, указанное Кистяковским (<sup>3</sup>), в более поздних работах (<sup>5, 6</sup>) не подтвердилось.

Природа полос соответствующих длинам волн меньше 530 мμ определяется (<sup>4</sup>) процессом первичной диссоциации молекулы хлористого нитрозила



Интерпретация полос в области 530—630 мμ менее определена. По мнению (<sup>5</sup>), здесь имеет место преддиссоциация, приводящая к расщеплению молекулы.

В данной работе проведено исследование спектров поглощения растворов нитрозилхлорида в ряде органических растворителей.

Полученные результаты (рис. 1—4) совершенно отчетливо свидетельствуют о различном влиянии исследуемых соединений на спектр поглощения нитрозилхлорида. В связи с этим целесообразно разделить их на три группы. В первую группу входят бездипольные, неполяризу-



дися растворители (циклогексан, циклооктан, *n*-гептан, четыреххлористый углерод) (рис. 1); ко второй группе следует отнести вещества, обладающие легко поляризуемым бензольным ядром (бензол, <sup>18</sup>этилбензол, хлористый бензил) (рис. 2); к третьей группе относятся полярные галоидопроизводные алифатического ряда (бромистый этил, дихлорэтан, *n*-бутилбромид, *n*-гептилбромид) (рис. 3).

Спектры поглощения растворов нитрозилхлорида в перечисленных соединениях для видимой области представлены на рис. 1—3, для ультрафиолетовой — на рис. 4. Проведенные исследования показали, что в неполярных инертных растворителях кривые поглощения растворов хлори-

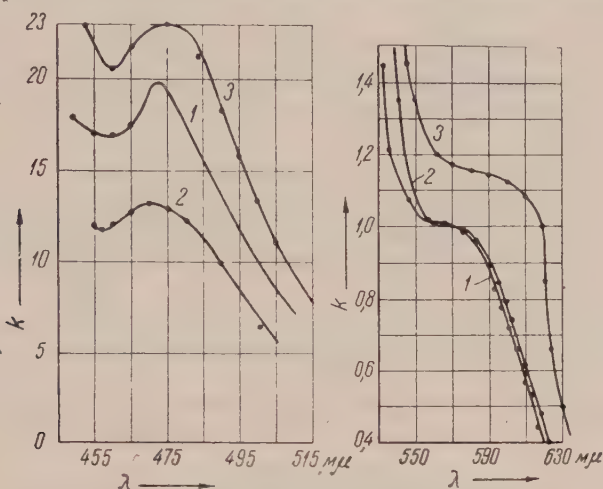
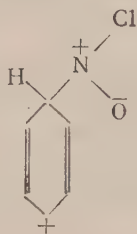


Рис. 2. Кривые поглощения растворов NOCl в бензоле и некоторых его производных в видимой области спектра. 1 — в бензоле; 2 — в хлористом бензоле; 3 — в этилбензоле

того нитрозила совпадают с кривыми поглощения газообразного NOCl, differing from the latter only by absolute value.

Кривые поглощения растворов NOCl в бромистом этиле и дихлорэтано характеризуются смещением максимума в более коротковолновую часть спектра. Это, по видимому, связано с деформацией электронного облака молекул хлористого нитрозила под влиянием дипольных молекул растворителя. Значительно меньшее влияние на характер кривой поглощения нитрозилхлорида оказывает гептилбромид.

Кривые поглощения растворов хлористого нитрозила в бензоле и его производных отличаются некоторым смещением максимума синезеленой области в более коротковолновую часть спектра и, кроме того, полной деформацией кривой в области 600—610 мμ с образованием вместо максимума только незначительного перегиба с последующим подъемом. Образование молекулярных соединений в этом случае, возможно, происходит за счет взаимодействия необобщенных электронов NOCl с π-электронами бензольного кольца. При этом возможно образование неустойчивого комплекса строения:



подобного тому, какое было предложено А. И. Титовым <sup>(7)</sup> для комплекса бензола с радикалоподобной молекулой NO<sub>2</sub>. Естественно, что образование такого комплекса приведет к перераспределению электронной плотности между составляющими его атомами, что и проявляется в изменении кривой поглощения NOCl.

Способность бензола к комплексообразованию с неорганическими веществами, включающими атомы с необобщенными электронными парами (AlCl<sub>3</sub>; SbCl<sub>3</sub>; AgClO<sub>4</sub>; NbCl<sub>5</sub>; AlBr<sub>3</sub>), хорошо известна <sup>(8)</sup>.

Образующиеся при этом соединения, не обладая устойчивостью, в то же время более реакционноспособны, чем сам бензол, что является следствием

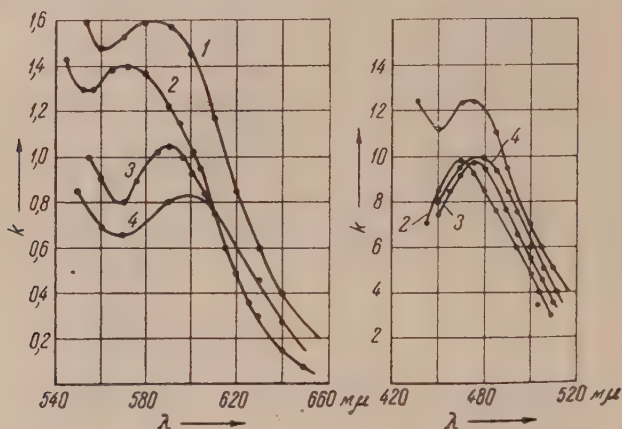


Рис. 3. Кривые поглощения растворов NOCl в некоторых галоидпроизводных алифатического ряда в видимой области спектра. 1 — в бромистом этиле; 2 — в дихлорэтане; 3 — в *n*-бутилбромиде; 4 — в *n*-гептилбромиде

возникновения на углеродных атомах бензольного цикла в результате сопряжения с комплексообразующим атомом, некоторой разности в зарядах.

Любопытно, что кривая поглощения раствора хлористого нитрозила в бензоле для сине-зеленой области располагается между кривыми поглощения для подобных же растворов в этилбензоле и хлористом бензиле.

Повидимому, это явление не случайно и связано с противоположным характером заместителей: электрофильный атом галоида в хлористом бензиле и электронодонорная группа CH<sub>3</sub> в этилбензоле.

В ультрафиолетовой области максимум поглощения при  $\lambda = 335$  мμ, соответствующий поглощению газообразного нитрозилхлорида, имеет место лишь в растворителях первой группы. Во всех остальных случаях наблюдается перегиб кривой и резкое возрастание коэффициента поглощения.

Полученные результаты указывают на межмолекулярное взаимодействие нитрозилхлорида с растворителем, повидимому, за счет дипольных или поляризационных сил, что приводит также к большей поляризации молекулы NOCl и облегчает диссоциацию ее по механизму, указанному Г. Л. Натансоном <sup>(6)</sup>.

Установленное нами отсутствие тонкой структуры в области 500—600 мμ может быть объяснено изменением агрегатного состояния нитрозилхлорида при переходе в растворенное состояние.

Подобное явление (изчезновение тонкой структуры в спектре поглощения) наблюдалось нами также для NO<sub>2</sub> в случае растворения его в некоторых углеводородах.

Изменение электронной структуры хлористого нитрозила под влиянием  
 торых растворителей, о чем свидетельствует несовпадение спектров

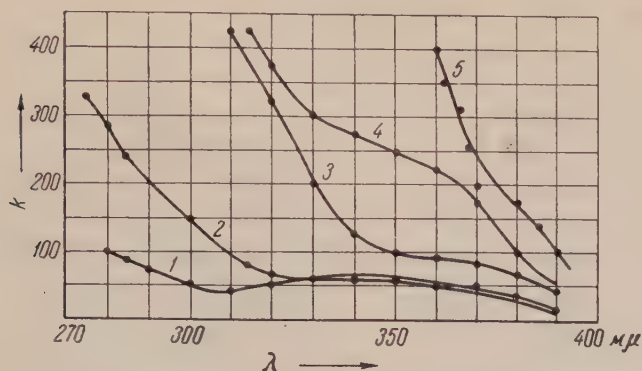


Рис. 4. Кривые поглощения растворов NOCl в некоторых соединениях в ультрафиолетовой части спектра. 1 — в четыреххлористом углероде; 2 — в циклогексане; 3 — в дихлорэтане; 4 — в этилбензоле; 5 — в бензоле

поглощения его растворов, связано с различием в поведении исследованных соединений в фотохимической реакции с нитрозилхлоридом.

Государственный научно-исследовательский  
 и проектный институт азотной промышленности

Поступило  
 16 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Magnanini, Zs. phys. Chem., **4**, 427 (1889).
- <sup>2</sup> J. A. Leermakers, C. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1837 (1932).
- <sup>3</sup> G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **52**, 102 (1930).
- <sup>4</sup> C. R. Bailey, A. B. Cassie, Proc. Soc. (London), A **145**, 336 (1943).
- <sup>5</sup> Г. Л. Натансон, ЖФХ, **13**, 1610 (1939).
- <sup>6</sup> F. Goodeve, S. Katz, Proc. Roy. Soc. (London), A **172**, 432 (1939).
- <sup>7</sup> А. И. Тишков, ЖОХ, **18**, 190 (1948).
- <sup>8</sup> Г. Г. Густавсон, Ber., **11**, 2151 (1878); ЖРФХО, **10**, 390 (1878); ЖРФХО, **22**, 444 (1890); A. Rosenheim, Stellmann, Ber., **34**, 3377 (1902); A. Hill, J. Am. Chem. Soc., **44**, 1165, 1166 (1922); H. Fink, K. Niederlander, Ber., **61**, 1386 (1938).

Я. Г. ГОРОЩЕНКО

## ДВОЙНЫЕ СУЛЬФАТЫ ТИТАНА С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 II 1956)

Двойные сульфаты титана и аммония предложено использовать для очистки титана от примесей железа и др. при переработке ильменитовых концентратов (1). На образовании двойных сульфатов основаны эффективные методы разложения титансодержащего сырья сплавлением с сульфатом аммония и серной кислотой. По свойствам двойных сульфатов можно косвенным образом судить о свойствах простых сульфатов титана, в отношении которых в литературе еще нет единой точки зрения.

Впервые соединение состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получено Розенгеймом и Шутте (2). В ряде литературных источников упоминаются соединения состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ . Однако до настоящего времени двойные сульфаты титана и аммония систематически не были изучены. В нашей работе они исследовались препаративным методом. Образование двойных сульфатов было прослежено в широкой области системы  $\text{TiO}_2 - \text{SO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  как в водных растворах, так и в сплавах. Все замеченные в этой системе двойные сульфаты выделялись в чистом виде. Химический состав и определялся химическим анализом.

Двойной сульфат  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получается при смешении водных растворов титанил-сульфата, содержащего свободную серную кислоту, и сульфата аммония. Последний к раствору титанил-сульфата можно добавлять в твердом виде. Соль осаждается медленно. При комнатной температуре кристаллизация ее заканчивается только через 12—24 часа.

Для получения соли в чистом виде отжатые на воронке Бюхнера кристаллы промывались спиртом, разбавленным водой в отношении 1:1, а затем 96% спиртом и сушились на воздухе. По внешнему виду  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — белый порошок. Кристаллы имеют форму тетраэдров или тетрагонитетраэдров (см. рис. 1) с показателем преломления  $N = 1,580 \pm 0,005$ . В воде соль растворяется хорошо, концентрированные растворы при комнатной температуре стабильны, из разбавленных растворов выпадает осадок геля  $\text{TiO}_2$  четверного состава. При кипячении водного раствора двойная соль полностью гидролизует. При помощи гидролиза ее можно получить двуокись титана, обладающую пигментными свойствами.

Растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  понижается при добавлении к водному раствору ее сульфата аммония и серной кислоты. Например при 20° растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде в пересчете на  $\text{TiO}_2$  равна 153,3 г/л, а при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  300 г/л и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  300 г/л снижается до 0,82 г/л. В результате этого  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно высаливать из водного раствора добавлением сульфата аммония и серной кислоты. Практически полное высаливание происходит при концентрации в растворе свободных сульфата аммония и серной кислоты 500—600 г/л.

На воздухе кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не выветриваются, не гигроскопичны и сохраняются сколько угодно долго без изменения химического состава.



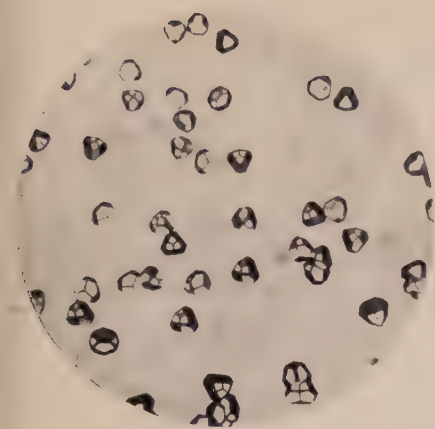


Рис. 1. Двойной сульфат титанила и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 48×



Рис. 2. Двойной сульфат титанила и аммония  $\alpha\text{-(NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ ; 48×

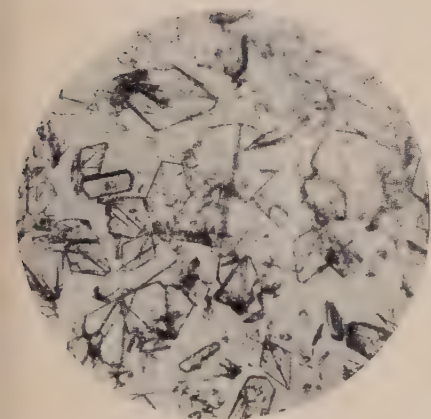


Рис. 3. Двойной сульфат титана и аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ ; 55×

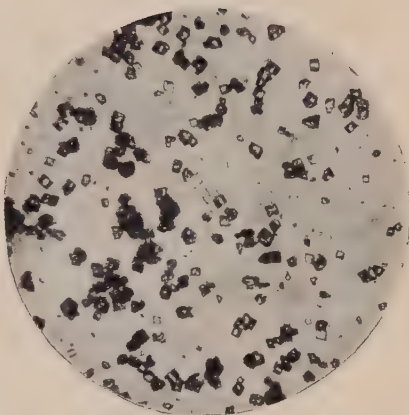
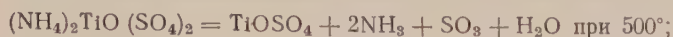
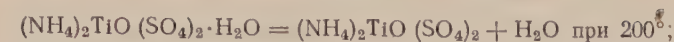


Рис. 4. Двойной сульфат  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{TiOSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ; 90×



при нагревании соль разлагается по реакциям:



Диоксид титана при прокаливании чистой соли получается в виде белого тонкого порошка со структурой анатаза. Если прокалывание ведется при температуре выше  $1000^\circ$ , то анатаз превращается в рутил.

Изучение переноса ионов в водном растворе показало, что концентрация ионов в анодном пространстве по мере прохождения тока повышается. Ввиду этого, двойной сульфат титанила и аммония следует рассматривать как комплексное соединение состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$ . Однако комплексный ион в водном растворе имеет высокую степень диссоциации. Ввиду этого указанное соединение относится к типу двойных солей.

Безводная соль состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  получена в виде двух кристаллических модификаций. Модификация, обозначаемая  $\alpha$ , получается выделением сульфатом аммония и серной кислотой из водного раствора титаносульфата при температуре выше  $40^\circ$ . Ее можно получить также и при повышенной температуре из растворов, концентрированных по содержанию фтора аммония и серной кислоты.  $\alpha$ - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  в чистом виде получается подобно моногидрату. Она представляет собой белый порошок, гигроскопичный и устойчивый на воздухе. Кристаллизуется в виде длинных удлиненных пластинок или в форме игловидных кристаллов (рис. 2), анизотропных с прямым погасанием,  $N_g = 1,707 \pm 0,005$ ,  $N_p = 1,600 \pm 0,010$ .

Другая модификация, обозначаемая  $\beta$ , получена при обезвоживании  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в сушильном шкафу при температуре около  $200^\circ$ . Кристаллы  $\beta$ -модификации идиоморфны с кристаллами моногидрата, они обладают слабым двойным лучепреломлением. Показатели преломления кристаллов  $\beta$ - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  около 1,629;  $\beta$ - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$  на воздухе неустойчива и, притягивая влагу, превращается в  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Двойные сульфаты состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$  и  $6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{SO}_4)_2$  получены из сплавов диоксида титана с сульфатом аммония и серной кислотой.

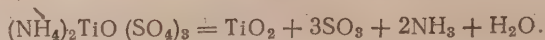
Соль  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется из расплава в виде крупных пластинчатых кристаллов моноклинной системы (рис. 3) при температуре выше  $200^\circ$ . Кристаллы соли белого цвета с жирным блеском, анизотропны, угол погасания прямой,  $N_g = 1,754 \pm 0,010$ ,  $N_p = 1,684 \pm 0,010$ . В воде не растворяются, но медленно разлагаются по реакции



Вследствие неустойчивости в присутствии влаги  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется только из сплавов с малым содержанием воды, кипящих выше  $200^\circ$ . Соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в сплаве должно быть около 2, но может варьироваться в довольно широких пределах как в сторону увеличения, так особенно в сторону уменьшения.

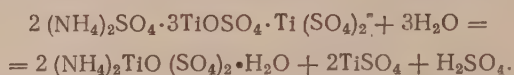
Кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$  холодной водой разлагаются медленно. При температуре ниже  $20^\circ$  полное превращение соли в присутствии воды в соответствующую соль титанил-сульфата происходит только в течение нескольких часов. Пользуясь этим, чистую соль можно получить следующим способом. Сплав, содержащий кристаллы этой соли, обрабатывается при температуре выше  $20^\circ$  большим избытком холодной воды. Отфильтрованные кристаллы вымываются сначала холодной водой, затем 96% спиртом и сушатся при  $-110^\circ$ . Высушенные кристаллы могут сохраняться сколько угодно долго в герметически закрытой посуде.

При нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_3$  разлагается при  $450-500^\circ$  по реакции



Двойной сульфат  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{TiOSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  обнаружен в сплаве двуокиси титана с сульфатом аммония и серной кислотой, которые имеют температуру кипения около  $200^\circ$ . При более высокой температуре кипения сплавов, т. е. при меньшем содержании в сплавах воды (температура кипения сплава определяется в основном концентрацией воды), кристаллы этой соли растворяются и в осадок выпадает соль  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ .

В чистом виде соль  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{TiOSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  получается таким же способом, как и описанная выше соль  $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$ . Кристаллы соли белого цвета, анизотропны,  $N_g = 1,755 \pm 0,010$ ,  $N_p = 1,670 \pm 0,010$ . Соль кристаллизуется в виде мелких призматических кристаллов ромбической системы (рис. 4). В воде неустойчива и медленно разлагается по реакции



Рассматриваемая соль интересна тем, что в ее состав входят нормальный и основной сульфаты титана. Она является переходным соединением между двойными солями титана двух типов: на основе титанила сульфата и нормального сульфата титана.

Неустойчивость двойных солей на основе нормального сульфата титана к воде является косвенным доказательством того, что в водных растворах существование нормального сульфата титана  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  невозможно. Это соединение может, вероятно, существовать только в неводных средах и под влиянием воды превращается в основной сульфат или гидролизуетсся гидроокиси титана.

Кольский филиал им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР

Поступило  
27 X 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Герм. пат. № 508110, 1927 <sup>2</sup> A. Rosenheim, O. Schütte, Zs. anorg. Chem., 26, 239/57, 252 (1901).

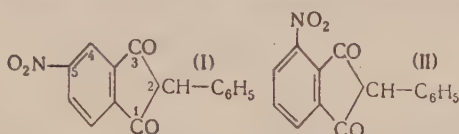


В. Н. ЗЕЛМЕН и Г. Я. ВАНАГ

# 4-НИТРО-2-ФИНИЛИНДАНДИОН-1,3

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 II 1956)

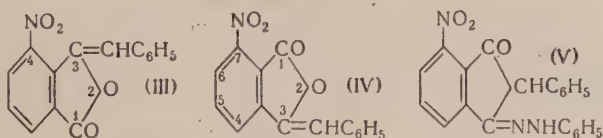
2-Фенилиндандион-1,3 находит применение как антикоагулянт крови и как родентицид. В последнем случае с целью повышения токсичности было интересно синтезировать нитропроизводные фенилиндандиона, содержащие нитро-группы во фталильном кольце. Из таковых в литературе описан 5-нитро-2-фенилиндандион-1,3 (I), а 4-нитро-2-фенилиндандион-1,3 (II) до сих пор приготовить не удалось. Однако для изучения влияния нитро-группы физиологическую активность соединений в зависимости от места нитро-группы в молекуле было важно приготовить соединение (II).



2-Фенилиндандион-1,3 и многие его производные часто готовят изомеризацией соответствующих бензалфталидов метилатом натрия в растворе этанола, а бензалфталиды получают или конденсацией соответствующегоmaleового ангидрида с фенилуксусной кислотой в присутствии безводного этиата натрия или конденсацией соответствующего фталида с бензальдегидом.

Лейпольд<sup>(1)</sup> конденсировал ангидриды нитрофталевых кислот с фенилуксусной кислотой с целью получения соответствующих бензалфталидов, однако положительные результаты ему удалось получить только с 4-нитрофталевым ангидридом. В случае 3-нитрофталевого ангидрида происходило полное осмоление, и выделить продукты реакции ему не удалось. В последнее время эти опыты повторили Эскола<sup>(2)</sup> и Клоза<sup>(3)</sup> и изомеризацией полученных нитробензалфталидов получили 5-нитрофенилиндандион-1,3 (I).

Нам удалось найти условия, при которых 3-нитрофталевый ангидрид конденсируется с фенилуксусной кислотой с образованием соответствующего нитробензалфталида и выделить последний с 22% выходом. Теоретически возможно образование двух нитробензалфталидов (III) и (IV). Судя по свойствам полученного вещества, образовалась не смесь обоих изомеров, как это имеет место в случае 4-нитрофталевого ангидрида, а индивидуальное вещество. Из двух возможных изомеров — 4-нитро-3-бензалфталида (II) и 7-нитро-3-бензалфталида (IV) — более вероятным нам кажется последний (IV).



Изомеризацией полученного нитробензалфталида метилатом натрия в этаноле получен ожидаемый 4-нитро-2-фенилиндандион-1,3 (II) в виде красных кристаллов. Он охарактеризован получением фенилгидразона, семикарбазона и анила, причем всегда образуется монопроизводное, вероятно, по типу (V).

## Экспериментальная часть

**4-Нитробензалфталид (III).** 27 г фенилуксусной кислоты (т. пл. 75°), 35,5 г 3-нитрофталевого ангидрида (т. пл. 163—164°) и 1 г безводного ацетата натрия тщательно смешивают в однородную массу. Смесь помещают в короткогорлую колбу, снабженную термометром и широкоотводной трубкой, и быстро нагревают в песочной бане до 200° (термометр в смеси). Наступает реакция и из отводной трубки начинает капать вода. Дальше нагревают осторожно, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 225—230°. Выше этой температуры начинается бурное разложение: перегоняется фенилуксусная кислота и остаток в колбе превращается в черную смолистую массу, из которой изолировать 4-нитробензалфталид уже не удается.

При соблюдении указанной температуры отгоняются 2—3 мл воды, после чего температура быстро падает. Нагревание прекращают, дают смеси несколько остыть и бурую густую жидкость выливают в спирт (примерно 150 мл). Выпадают желтые иголки 4-нитробензалфталида. Для освобождения осадка от примеси непрореагировавших 3-нитрофталевого ангидрида и фенилуксусной кислоты его кипятят с водой и горячий раствор фильтруют. На фильтре остается 11 г 4-нитробензалфталида (22,4% теории). После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты или спирта т. пл. 153—154°.

Найдено %: N 5,42  
C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: N 5,24

**4-Нитро-2-фенилиндандион-1,3 (II).** 5 г 4-нитробензалфталида, 25 мл метанола и 50 мл 3% метилата натрия (приготовленного раствором 1,5 г натрия в метаноле) нагревают на водяной бане до полного растворения нитробензалфталида. Темнокрасный раствор фильтруют. На фильтре остается немного желтого аморфного вещества. Фильтрат разбавляют водой и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпадает красный осадок, под микроскопом тонкие войлокообразно переплетенные иголки. Выход 4,7 г 4-нитро-2-фенилиндандиона-1,3 (94% теории). Кристаллизуется из спирта, ледяной уксусной кислоты и других органических растворителей. Т. пл. 131—133° с разложением.

Найдено %: N 5,35  
C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Вычислено %: N 5,24

**Фенилгидразон (V).** 4-Нитро-2-фенилиндандион в ледяной уксусной кислоте нагревают с избытком фенилгидразина. Бурные иголки. Т. пл. 183—184° с разложением.

Найдено %: N 11,93  
C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 11,77

**Семикарбазон.** К спиртовому раствору 0,5 г 4-нитро-2-фенилиндандиона прибавляют водный раствор 0,6 г хлористоводородной соли семикарбазида и 0,44 г бикарбоната натрия и нагревают на водяной бане 2 часа. Выпадает мелкокристаллический бледножелтый осадок, т. пл. 222—225° с разложением; после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 229—230°.

Найдено %: N 17,48  
C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено %: N 17,30

**Анилин.** 4-Нитро-2-фенилиндандион-1,3 нагревают в растворе ледяной уксусной кислоты с избытком анилина 2 часа. Выпадает красный кристаллический осадок анила. После кристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 240—241° с разложением.

Найдено %: N 8,21  
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 8,19

Институт химии  
Академии наук ЛатвССР

Поступило  
9 I 1956

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

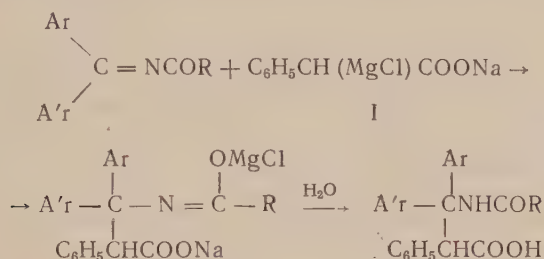
- <sup>1</sup> E. Leupold, Ber., **34**, 2836 (1901). <sup>2</sup> S. Escola, Chem. Abstr., 1955, 3264.  
<sup>3</sup> J. Klosa, Pharmacie, **9**, 682 (1954).

Хр. ИВАНОВ

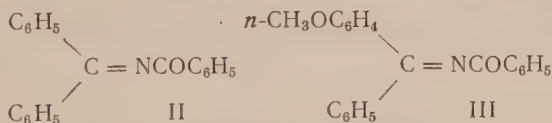
# СИНТЕЗ $\alpha$ -ФЕНИЛ- $\beta,\beta$ -ДИАРИЛ- $\beta$ -[N-БЕНЗОИЛ]-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ N-БЕНЗОИЛ-БЕНЗГИДРИЛИДЕНИМИНОВ И $\alpha$ -ХЛОРМАГНИЙ-ФЕНИЛАЦЕТАТА НАТРИЯ

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

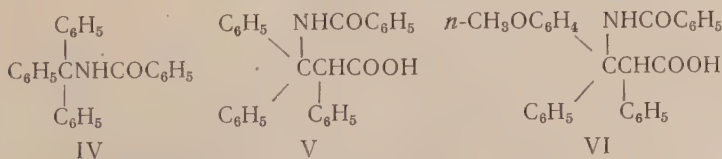
Недавно было показано, что при взаимодействии натриевой соли  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -фенилуксусной кислоты (I) с анилами образуются  $\beta$ -анилинокислоты, а при взаимодействии с гидрамидами —  $\beta$ -аминокислоты (2, 3). В связи с этим представляло интерес изучить возможность присоединения I к N-ацилированным ароматическим кетиминам. Ожидалось, что произойдет реакция по схеме:



в результате которой получаются N-ацильные производные неизвестных до сих пор  $\alpha$ -фенил- $\beta,\beta$ -диарил- $\beta$ -аминопропионовых кислот. В настоящей работе описываются наши исследования взаимодействия I с N-бензоил-бензгидрилиденимином (II) и с N-бензоил-*n*-метоксibenзгидрилиденимином (III).



Так как в литературе нет сведений о поведении ацилкетиминов к магнийорганическим соединениям, мы сначала изучили взаимодействие II с магнийфенилбромидом. Оказалось, что последний присоединяется гладко к системе сопряженных двойных связей этого ацилкетимина, причем образуется N-бензоил-трифенилметиламин (IV).

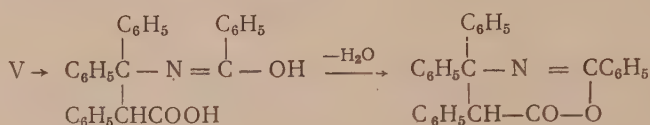


Опыты по присоединению I к II и III показали, что в обоих случаях происходит ожидаемая реакция. В результате были получены, соответственно,



$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифенил- $\beta$ -[N-бензоил]-аминопропионовая кислота (V) и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дифенил- $\beta$ -[*n*-метоксифенил]- $\beta$ -[N-бензоил]-аминопропионовая кислота (VI) с хорошими выходами. Из-за малой растворимости N-бензоил-диарилкетиминов в эфире синтеза были проведены в эфирно-бензольной среде. Попытки повысить выходы путем применения более высококипящих растворителей (диоксан, смесь эфир — толуол) не дали результата.

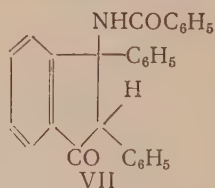
Для того чтобы доказать  $\beta$ -положение бензоиламиногруппы в синтезированных кислотах, кислота V была подвергнута кипячению с уксусным ангидридом. Предполагалось, что в этих условиях бензоиламинокислота подобно другим  $\beta$ -аминокислотам, будет дезаминироваться. Однако вместо ожидаемой  $\alpha$ ,  $\beta$ -дифенилкоричной кислоты было получено нейтральное азотсодержащее вещество с т. пл. 204 — 205°, по содержанию азота соответствующее продукту обезвоживания кислоты V. Стойкость данного вещества к щелочи показывает, что оно не содержит метооксазинного кольца, какобы замкнуться при обезвоживании по схеме:



Д. Ивановым и Ч. Ивановым (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) установлено, что под действием конц. серной кислоты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифенил- $\beta$ -оксипропионовая кислота переходит через 3-окси-2,3-дифенил-1-гидриндон в 2,3-дифенилиндон; при более длительном действии серной кислоты последний сульфuriруется.

Ввиду аналогии между строением изучаемых  $\beta$ -бензоиламинокислот и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифенил- $\beta$ -оксипропионовой кислоты надо было ожидать аналогичности и в их поведении в конц. серной кислоте. Действительно под длительным действием серной кислоты кислота V переходит в 2-[*n*-сульфофенил]-3-фенилиндон (идентифицированный в виде натриевой соли). Однако при кратковременном действии серной кислоты главным продуктом реакции является опять вещество с т. пл. 204 — 205°. Образования 2,3-дифенилиндона не было установлено, очевидно из-за того, что одновременно с дезаминированием промежуточного продукта, каким должно являться вещество с т. пл. 204 — 205°, происходит и его сульфирование.

Хотя и перевод  $\beta$ -аминокислот в индоновые производные, поскольку нам известно, осуществляется впервые, мы считаем, что найденные нами факты подтверждают  $\beta$ -положение бензоиламиногруппы в исходной бензоиламинокислоте и дают основание утверждать, что соединение с т. пл. 204 — 205° представляет 3-бензоиламино-2,3-дифенил-1-гидриндон (VII):



## Экспериментальная часть

Исходные N-бензоил-диарилкетимины получались по методу Мурье и Миньонака (<sup>6</sup>).

N-Бензоил-бензгидрилиденимин (II). Это соединение описано (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Мы синтезировали его следующим образом. Кипячением в течение 3 час. 7,73 г (0,075 моля) бензонитрила с избытком магнийфенилбромидом получают  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{NMgBr}$ , сливают эфирный слой с образующихся кристаллов, последние промывают абс. эфиром и взвешивают в 35 мл того же растворителя. К взвеси прибавляют 16,86 г хлористого бензоила.



бавленного вдвое эфиром. Смесь кипятят 3 часа, охлаждают и сливают жирный слой. Остаток промывают два раза абс. эфиром и затем разлагают эфиром и спиртом при нагревании. Спиртовой раствор фильтруют и через несколько часов из него выпадает 15,10 г (70%) N-бензоил-бензгидрилиденамина, который перекристаллизовывают из этилацетата. Т. пл. 116—118° (по <sup>8</sup>) т. пл. 117—118°).

Найдено %: N 4,80; 4,84  
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено %: N 4,91

N-Бензоил-*n*-метоксибензгидрилиденимин (III). Взвешенному в 30 мл абс. эфира *n*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(=NMgBr)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, полученному из 4,60 г (0,045 моля) бензонитрила и избытка магний-*n*-анизил-магния, прибавляют 8,40 г хлористого бензоила (в равном объеме абс. эфира) и смесь кипятят 4 часа. Образовавшийся осадок промывают абс. эфиром и разлагают абс. спиртом. Спиртовой раствор фильтруют, охлаждают, вливают в 150 мл воды и подкисляют уксусной кислотой. Выделившееся масло промывают водой и растирают стеклянной палочкой, причем оно медленно закристалливается. Кристаллы растирают с небольшим количеством спирта, фильтруют и перекристаллизовывают из этилацетата. Выход 6,80 г (48%). Т. пл. 105—108°. После повторной перекристаллизации продукт плавится при 106—108°.

Найдено %: N 4,25; 4,26  
C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: N 4,44

N-Бензоил-трифенилметиламин (IV). К эфирному раствору магнийфенилбромид, полученного из 0,40 г магния и 2,40 г бензола, прибавляют 3,30 г (0,015 моля) II, растворенного в 30 мл абс. бензола. Смесь кипятят 1 час. На следующий день после обычной обработки получают 2,60 г (около 62%) N-бензоил-трифенилметиламина, который перекристаллизовывают из спирта. Т. пл. 164—165° (по <sup>9</sup>), т. пл. 165,5°).

Найдено %: N 3,89; 3,84  
C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO. Вычислено %: N 3,85

При кипячении в течение 8 час. с конц. соляной кислотой из 0,50 г IV получают 0,10 г бензойной кислоты и 0,22 г кристаллического вещества. После трех перекристаллизаций из спирта последнее плавится при 159—161°, и смесь того же вещества с трифенилкарбинолом.

$\alpha,\beta,\beta$ -Трифенил- $\beta$ -[N-бензоил]-аминопропионовая кислота (V). Необходимый C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(MgCl)COONa получают по <sup>(10)</sup> из 4 г магния, 1,00 г хлористого изопропила и 1,58 г (0,01 моля) фенилуксусного натрия. К его суспензии в 45 мл эфира прибавляют 2,14 г (0,0075 моля) II, растворенного в 15 мл абс. бензола. Образуется осадок. После 6-часового кипячения на водяной бане смесь разлагают ледяной водой и соляной кислотой. Кристаллы удаляют и 5% щелочью извлекают эфирно-бензольный раствор. Щелочной экстракт и кристаллы смешивают и превращают до растворения последних. Раствор фильтруют и вливают 100 мл соляной кислоты 1 : 1. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и кипятят в течение 10 мин. с 5—6 мл спирта. После охлаждения извлекают 1,55 г (49%) кристаллов с т. пл. 234—235°, которые перекристаллизовывают из этилацетата. Т. пл. 238—239° (с разложением).

Найдено %: N 3,30; 3,34  
C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>. Вычислено %: N 3,32

$\alpha,\beta$ -Дифенил- $\beta$ -[*n*-метоксифенил]- $\beta$ -[N-бензоил]-аминопропионовая кислота (VI). Синтезирована аналогично кислоте V с выходом 53% от теории. Неочищенная кислота плавится при 205—212°, а перекристаллизованная из спирта или этилацетата — при 205—215° (с разложением).

Найдено %: N 3,06; 3,08  
C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Вычислено %: N 3,10

Действие уксусного ангидрида на кислоту V. Смесь 1 г V и 5-мл уксусного ангидрида кипятят 5 часов. После гидролиза водой и нейтрализации щелочью выпадает 0,90 г кристаллов, которые перекристаллизовывают из этилацетата. Т. пл. 204—205°. С конц. серной кислотой продукт дает темнозеленый раствор. Действием 10% едкого натра в течение двух дней он не изменяется.

Найдено %: N 3,43; 3,47  
 $C_{28}H_{21}NO_2$ . Вычислено %: N 3,47

Действие конц. серной кислоты на кислоту V.  
а) Взбалтывают 0,50 г кислоты V с 5 мл серной кислоты (уд. в. 1,84). Полученный темнозеленый раствор оставляют стоять 5 часов. Дальнейшая обработка ведется по Ч. Иванову<sup>(5)</sup>. Изолируют 0,18 г (около 40%) натриевых соли 2-[*n*-сульфобензил]-3-фенилиндона (идентифицированной по температуре плавления смеси с известным образцом), 0,05 г вещества с т. пл. 204—205° (идентичного с продуктом взаимодействия кислоты V с уксусным ангидридом) и 0,05 г смеси неизменной исходной кислоты V и бензойной кислоты.

б) Смесь 0,50 г кислоты V и 5 мл конц. серной кислоты взбалтывают в течение 5 мин. и разбалтывают как в первом случае. Изолируют 0,25 г вещества с т. пл. 204—205°.

Софийский государственный университет  
София, Болгария

Поступило  
3 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. И. Куртев, Ст. Робев, Докл. Болг. АН, 4, 37 (1951). <sup>2</sup> D. Ivanoff, N. Marécoff, Докл. Болг. АН, 5, 21 (1952). <sup>3</sup> N. Marécoff, Докл. Болг. АН, 6, 29 (1953). <sup>4</sup> D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, C. R., 226, 1199 (1948). <sup>5</sup> Ч. Иванов, Изв. Хим. инст. Болг. АН, 2, 123 (1953). <sup>6</sup> Ch. Moureu, G. Mignonaud, Ann. Chim., (9), 14, 322 (1920). <sup>7</sup> G. Reddelin, H. Danilof, Ber., 54, 311 (1921). <sup>8</sup> J. E. Baufield et al., Chem. Abstr., 46, 5558 (1952). <sup>9</sup> M. Brandes, Zbl., 1917, II, 729. <sup>10</sup> D. Ivanoff, N. Nicoloff, Bull. Soc. chim., (4), 51, 133 (1923).

В. И. МИХЕЕВА, М. С. СЕЛИВОХИНА и О. Н. КРЮКОВА

## О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 II 1956)

Восстановительные свойства алюмогидрида лития, столь активно проявляющиеся при реакциях, протекающих в среде эфира <sup>(1)</sup>, могут проявиться также при нагревании его с восстанавливающимся веществом в отсутствие растворителя. Для применения алюмогидрида лития в этих условиях интересно было определить начало термического разложения его и жим выделения водорода с повышением температуры.

Препарат алюмогидрида лития был приготовлен по несколько видоизменной методике Шлезингера и др. <sup>(2)</sup>; белые, хорошо образованные кристаллы содержали 98%  $\text{LiAlH}_4$ , остальное — продукты его гидролиза.

Для изучения термического разложения навеска препарата 0,1—0,2 г помещалась в маленький кварцевый колпачок, футерованный окисью лития, куда вставлялся один из комбинированной термопары для дифференциального термического анализа <sup>(3)</sup>. Второй из термопары помещался в такой же тигелек, наполненный прокаленной окисью алюминия, ятой в качестве стандартного вещества.

Оба тигелька помещались в кварцевой пробирке, соединенной с газометрической бюреткой. Пробирка нагревалась электрической печью с терморегулятором, обеспечивающим скорость нагревания 2—3°.

Показания термопар, простой дифференциальной, регистрировались на пирометре системы С. Курнакова. Перед началом

нагревания пробирка с препаратом тщательно эвакуировалась и наполнялась азотом. При последующем нагревании одновременно с регистрацией изменения температуры проводился визуальный отсчет количества выделившегося водорода.

На рис. 1 приведен пример термограммы нагревания 0,113 г алюмогидрида лития с последующим охлаждением продукта его термического разложения. Рассмотрение термограммы показывает полную термическую инертность алюмогидрида лития до 140—145°. Выше этой температуры начинается выделение водорода, сопровождаемое поглощением тепла. Кривая нагревания показывает три эндотермических эффекта, отмечаемые как простой, так и, особенно четко, дифференциальной кривой нагревания. Им тепловым эффектам отвечает интенсивное выделение водорода, которое

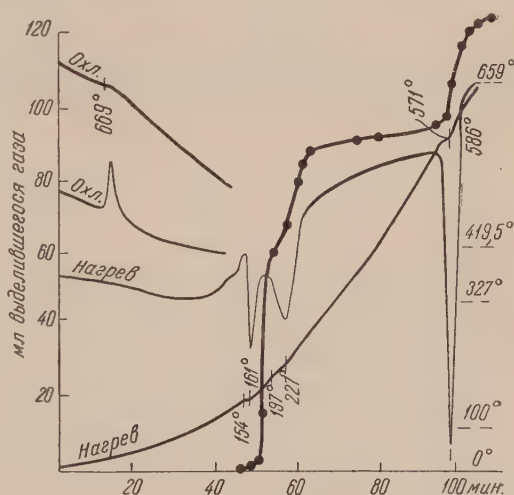


Рис. 1

проходит в несколько стадий. Сначала при 154—161° выделяется примерно половина всего содержащегося в препарате водорода, затем при 197—221° выделяется еще одна четверть и, наконец, при 580—586° выделяется весь оставшийся водород, что одновременно сопровождается расплавлением образца. В целом выделение водорода количественное — около 130 мл.

Продукт разложения по данным кривой охлаждения, на которой имеет экзотермический эффект при 669°, является двойным сплавом алюминия с литием, с содержанием 15—16% лития (<sup>4</sup>). Состав этого сплава несколько смещен с дистектической точки, отвечающей плавлению соединения состава Al — Li при температуре 718°, повидимому, вследствие частичного взаимодействия лития с материалом футеровки тигля.

Результаты настоящего исследования представляют интерес для доказательства термической устойчивости алюмогидрида лития до температур 140—150° и ступенчатого характера выделения водорода при его термическом разложении в интервале 150—586°. С другой стороны, образование при термическом разложении алюмогидрида лития двойного металлического сплава алюминия — лития указывает на принципиально новый метод получения сплавов алюминия. При проведении всех операций синтеза алюмогидрида лития и его термического разложения в условиях, исключающих доступ к препарату следов воздуха и влаги, этим путем можно получить сплавы в состоянии высокой степени чистоты.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
21 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Рогинская, Усп. хим., 21, 3 (1952). <sup>2</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 1199 (1947). <sup>3</sup> Г. Г. Цурин, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд. АН СССР, 1953. <sup>4</sup> Ф. И. Шамрай, П. Я. Сальдау, Изв. АН, сер. хим., 631 (1937).



Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Н. С. КОЧЕТКОВА

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНА

Алкилирование ферроцена галоидными алкилами в присутствии хлористого алюминия не было описано в литературе. В самое последнее время Мишнейдер и Хельм<sup>(11)</sup> сообщили, что реакция Фриделя — Крафтса не идет для ферроцена общего значения. Им не удалось провести ацилирование хлористым оксалилом и алкилирование бромистым этилом, хлористым изопропилом и хлористым бензилом в сероуглероде.

Мы впервые осуществили реакцию алкилирования ферроцена галоидными алкилами в присутствии безводного хлористого алюминия. В качестве растворителя был взят избыток галоидного алкила.

Так, из ферроцена и бромистого этила, получены моно-, ди- и полизамещенные этилферроцены; из хлористого *n*-бутила моно-, ди- и полизамещенные бутилферроцены (с неизвестным строением бутильной группы); из хлорэтана — ди-ферроценилэтан и более высокомолекулярные продукты, из хлористого бензила — бензилферроцен. Общий выход продуктов алкилирования составляет 20—30%.

Некоторые из них получены также недавно одним из нас и Н. А. Волькером<sup>(9)</sup> при восстановлении по Клеменсену кетонов ферроцена. Низшие алкилферроцены представляют собой красные жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Полиалкилферроцены — густые красные масла, т. кип. 180—220° при 3—5 мм.

Алкилирование ферроцена по Фриделю — Крафтсу, — новое подтверждение его ароматического характера<sup>(1-10)</sup>.

**Этилирование ферроцена.** К раствору 40 г сухого ферроцена (т. пл. 173°) в 150 мл бромистого этила при комнатной температуре перемешивании добавлено 15 г безводного хлористого алюминия (самоогревание). Затем реакционная смесь нагрета до кипения при непрерывном перемешивании в течение 5 час., после чего осторожно разложена на льду, потом смесью льда и 10% соляной кислоты. К смеси, разложенной на два темных трудно различимых слоя, добавлено 10 г сульфата натрия; после фильтрования нижний красно-коричневый слой отделен и высушен над хлористым кальцием. Бромистый этил отогнан (80 мл, может быть после обычной очистки использован повторно в синтезе); остаток дополнительно нагрет в вакууме (115° при 25 мм); при этом сублимируется 1,5 г ферроцена. Маслообразный остаток подвергнут фракционной перегонке в вакууме. Выделено 1,8 г моноэтилферроцена (4% от теоретического), т. кип. 107—108°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,6011,  $d_4^{20}$  1,2470

Найдено %: С 67,84; 67,82; Н 6,70; 6,88; Fe 25,50; 25,56  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Fe. Вычислено %: С 67,32; Н 6,55; Fe 26,13

Темнокрасное масло, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в органических растворителях.

Диэтилферроцена 1,9 г (3,5% от теоретического), т. кип. 120—123°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5852,

Найдено %: С 69,73; 69,58; Н 7,32; 7,23; Fe 23,00; 22,82  
C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Fe. Вычислено %: С 69,51; Н 7,40; Fe 23,09

Темнокрасное масло, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в органических растворителях.

Смесь изомеров триэтилферроцена 2,0 г (3,5% от теоретического), т. кип. 145—153°/5 мм.

Найдено %: С 70,76; 70,59; Н 7,53; 7,59; Fe 21,10; 21,41;  
C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Fe. Вычислено %: С 71,20; Н 8,15; Fe 20,65

Бутилирование ферроцена. В аналогичных условиях (нагревание 6 час. при 70—75°) из 40 г сухого ферроцена, 170 мл *n*-хлористого бутила и 15 г безводного хлористого алюминия получено 3,1 г (7,6% от теоретического) моно-бутилферроцена, т. кип. 108°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5701,  $d_4^{20}$  1,1859.

Найдено %: С 70,69; 70,74; Н 7,82; 7,69; Fe 21,76; 21,26  
C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Fe. Вычислено %: С 69,51; Н 7,40; Fe 23,09

Темнокрасное масло, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в органических растворителях.

2,5 г (5,2% от теоретического) дибутилферроцена, т. кип. 155—157°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5649,  $d_4^{20}$  1,1432.

Найдено %: С 73,52; 73,33; Н 8,46; 8,69; Fe 17,88; 18,01  
C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Fe. Вычислено %: С 72,56; Н 8,71; Fe 18,73

Темнокрасное масло, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в органических растворителях.

Смесь изомеров пентабутилферроцена, т. кип. 138—150°/7·10<sup>-4</sup> мм 11,5 (16,5% от теоретического). (Анализ продуктов, кипящих в более узких пределах температур: 138—139°/7·10<sup>-4</sup> мм, 145—146°/7·10<sup>-4</sup> мм, 149—150°/7·10<sup>-4</sup> мм, дал сходные результаты.)

Найдено %: С 77,17; 77,24; Н 9,57; 9,70; Fe 12,55; 12,50  
C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>Fe. Вычислено %: С 77,40; Н 10,60; Fe 12,00

Густое темнокрасное масло с т. заст. —19°. Возвращено 7,5 г ферроцена (т. пл. 172°).

Бензилферроцен. В аналогичных условиях из 20 г ферроцена 85 мл хлористого бензила и 6 г хлористого алюминия получено 3,5 г темной расплывающейся массы и возвращено путем вакуумной возгонки 15 г ферроцена. После перекристаллизации из абсолютного спирта с продолжительным охлаждением получено 1,5 г бензилферроцена, т. пл. 55—57°.

Найдено %: С 74,33; 74,19; Н 6,10; 6,21; Fe 19,26  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Fe. Вычислено %: С 73,97; Н 5,81; Fe 20,22

Бензилферроцен — желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, бензоле, диоксане, петролейном эфире, хуже — в водном спирте, нерастворимое в воде.

Диферроценилэтан. В аналогичных условиях введено в реакцию 20 г тщательно высушенного ферроцена (т. пл. 173°), 75 мл сухого дихлорэтана и 6 г безводного хлористого алюминия. После разложения реакционной массы обычным способом выделение продукта проводилось следующим путем. После удаления растворителя и перегонки с перегретым (110—115°) паром возвращено ферроцена 7 г. Оставшаяся смолистая масса почти полностью растворена в 100 мл азотной кислоты 1 : 1 (темнозеленый раствор); при прибавлении избытка сульфата натрия выделен ячно-желтый мелкокристаллический осадок диферроценилэтана, который после перекристаллизации из абсолютного спирта плавится в запаянном капилляре около 135°. Выход 11,5 г (27 % от теоретического).

Найдено %: С 66,66; 66,71; Н 5,66; 5,63; Fe 27,60; 27,61  
C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Fe. Вычислено %: С 66,49; Н 5,54; Fe 27,97

Диферроценилэтан — желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, бензоле, диоксане, петролейном эфире, хуже — в водном ирте, нерастворимое в воде.

При увеличении количества хлористого алюминия до 10 г и удлинении времени течения реакции до 25 часов получен, наряду с другими продуктами, 1 г коричневого порошкообразного высокополимера. Емкость при окислении 0,1 н раствором бихромата калия в серной кислоте статических условиях составляет 2,8—3,5 мг-экв на 1 г воздушно-сухой олы. Восстановление проведено избытком аскорбиновой кислоты. Цикл вторен трехкратно. Высокополимер является первым представителем элезоорганических электронообменных смол.

Поступило  
7 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, О. А. Несмеянова, ДАН, **97**, 459 (1954). <sup>2</sup> R. Woodward, M. Rosenblum, Whiting, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3458 (1952). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, **100**, № 6, 1099 (1955). <sup>4</sup> R. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4025 (1954). <sup>5</sup> F. Weintraub, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3009 (1955); **77**, 3012 (1955). <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **99**, 539 (1954). <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, Л. С. Шивцова, ДАН, **102**, 535 (1955). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня, ДАН, **103**, 81 (1955). <sup>9</sup> А. Н. Несмеянов, Н. А. Вольнау, ДАН, **107**, 262 (1956). <sup>10</sup> А. Н. Несмеянов, Résumés des Communications XIV-e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zürich, 1955, реф. № 296, р. 193. <sup>11</sup> R. Riemschneider, D. Helm, Ber., **89**, 155 (1956).

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, З. В. ГРЯЗНОВА и Л. Г. ГАНИЧЕНКО  
**ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА НА ДЕЙТЕРИРОВАННОМ  
АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 I 1956)

Реакция превращения циклогексена на алюмосиликатных катализаторах неоднократно использовалась для изучения свойств этих катализаторов. А. А. Петров и В. В. Щекин<sup>(1)</sup>, исследуя превращение циклогексена на синтетическом алюмосиликате при температуре 260—316°, показали, что мономерная фракция содержит циклогексан, циклогексен, метилциклопентан, метилциклопентен, а полимерная фракция (состоящая в основном из димера), — циклогексилметилциклопентан и фенилметилциклопентан, т. е. те же продукты, которые были найдены Н. Д. Зелинским с сотр. при изомеризации циклогексена на окислах<sup>(2-4)</sup>. К. В. Топчиевой<sup>(5)</sup> было показано, что при 350° циклогексен в присутствии алюмосиликатного катализатора претерпевает следующие превращения.



В этой работе было найдено, что изомеризирующее действие катализатора возрастает по мере увеличения в нем содержания окиси алюминия до 16%. Дальнейшее повышение количества окиси алюминия в катализаторе на его активности по отношению к реакции изомеризации не сказывается.

В нашей работе использовался дейтерированный алюмосиликатный катализатор состава 35,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 64,5%  $\text{SiO}_2$ , содержащий 185 мэкв D на 100 г катализатора<sup>(6)</sup>. Реакция проводилась при температуре 350°, объемная скорость изменялась от 0,13 до 3,00  $\frac{\text{объем вещества}}{\text{объем катализатора} \cdot \text{час}}$ . Подача циклогексена на катализатор осуществлялась автоматически. Опыты проводились в проточной системе. Прибор был аналогичен использовавшемуся при изучении крекинга кумола<sup>(6)</sup>. Циклогексен получался пропусканием циклогексанола над обезвоженным серноокислым магнием при температуре 300° в слабом токе сухого азота. Катализат сушился в течение суток над прокаленным хлористым кальцием, затем 40 мин. кипятился в колбе Фаворского с металлическим натрием, после чего перегонялся. Константы полученного нами циклогексена были следующие: т. кип. 83°/760 мм;  $n_D^{20}$  1,4469;  $d_4^{20}$  0,8095.

Катализат после реакции изомеризации циклогексена собирался в приемник, охлаждаемый смесью сухого льда с метиловым спиртом, и разгонялся в кварцевой колбе Фаворского на мономерную (до 85°) и полимерную (выше 85°) фракции. Для определения процента превращения по реакции изомеризации часть мономерной фракции гидрировалась над катали-



тором никель на окиси алюминия (содержавшие 30 мол. % никеля) при температуре 180° и объемной скорости 0,15. Этот катализатор имел высокую постоянную активность.

Гидрирование проводилось до получения постоянного значения показателя преломления. Показатель преломления продуктов гидрирования измерялся на рефрактометре ИРФ-22 с точностью  $\pm 0,0002$ . Как показали опыты, гидрирование заканчивалось после одного пропускания вещества через катализатор. Из табл. 1 видно, что повторное гидрирование этой же фракции не изменяло ее показателя преломления.

При гидрировании мономерной фракции получалась смесь циклогексана и метилциклопентана. Процент метилциклопентана в прогидрированной смеси катализатора соответствует сумме количеств метилциклопентана и метилциклопентана и показывает процент изомеров в мономерной фракции. Процентное содержание обоих компонентов (метилциклопентана и циклогексана) определялось из графика зависимости показателя преломления от состава (7).

Присутствие дейтерированных продуктов не сказывается на показателе преломления смеси, так как показатель преломления целиком дейтерированного метилциклопентана отличается от показателя преломления недейтерированного на величину, лежащую в пределах ошибки наших измерений (8); в нашем же случае имелись частично дейтерированные продукты.

Остатки мономерной и полимерной фракций вытеснялись в кварцевом приборе в токе сухого очищенного воздуха над окисью меди при температуре 700°. Полученные воды очищались методом перегонки малых количеств (9) и анализировались на утяжеленность методом нахождения температуры флотационного равновесия кварцевого полавка (10). Точность анализа составляла  $\pm 5\%$ . Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением объемной скорости от 0,13 до 0,30  $\frac{\text{объем вещества}}{\text{объем катализатора} \cdot \text{час}}$  глубина изомеризации циклогексена изменяется

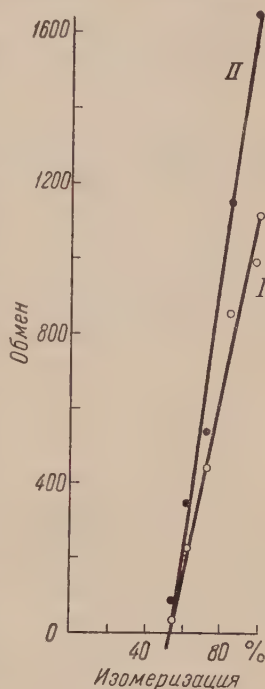


Рис. 1. Зависимость утяжеленности мономерной фракции (I) и полимерной фракции (II) от глубины изомеризации

Таблица 1

Результаты опытов

Экспериментальное время, мин.	Время опыта, мин.	$n_D^{20}$ после гидрирования мономерной фракции		% превращения по реакц. изомеризации	Утяжеленность в $\gamma$	
		I гидриров.	II гидриров.		мономерн. фракции	полимерн. фракции
3	60	1,4096	1,4096	100	1116	—
3	60	1,4100	1,4100	98	990	1650
4	60	1,4120	1,4120	85	857	1148
4	50	1,4141	1,4142	73	441	542
5	50	1,4160	1,4160	62	229	350
9	20	1,4175	1,4175	54	34	88

Таким образом, обмен водорода углеводородов на тяжелый водород полностью прекращается, когда процент превращения по изомеризации еще очень

мал (от 100 до 54%). Что касается реакции дейтерирования за счет взаимодействия углеводородов с дейтерированным катализатором, то она очень сильно затухает. Как видно из этой же таблицы, утяжеленности мономерной и полимерной фракций падают, соответственно, в 30 и 20 раз. Если построить график зависимости утяжеленности от глубины изомеризации в процентах, то получаются две прямые, пересекающиеся горизонтальную ось около 50% (рис. 1). Таким

велик (50%). При объемных скоростях циклогексена выше трех процесс изомеризации все еще идет достаточно глубоко, а обмен водорода углеводородов на дейтерий алюмосиликатных катализаторов практически прекращается совсем (см. табл. 1). Обмен водородов в случае рассмотренной реакции прекращается при увеличении объемной скорости в 22 раза, в случае же крекинга кумола на дейтерированном алюмосиликатном катализаторе, как это было показано нами <sup>(6)</sup>, обмен водородов прекращается при увеличении объемной скорости подачи кумола всего в два раза. В обоих случаях количество обмененных водородов катализатора и углеводородов убывает с увеличением объемной скорости быстрее, чем количество превращенных углеводородов в конечные продукты реакций изомеризации и полимеризации или крекинга, и количество перешедшего в углеводороды дейтерия на порядок меньше, содержащегося в катализаторе.

Полученные экспериментальные данные по зависимости процента изомеризации циклогексена от объемной скорости (табл. 1) позволяют найти кинетическое уравнение, характеризующее этот процесс. Расчеты показывают, что реакция изомеризации подчиняется уравнению

$$k = n_0 \frac{B}{bl} \{-\ln(1-x) - x\}.$$

Здесь  $k = k'S_0$ , где  $k'$  — истинная константа скорости реакции;  $S_0$  — площадь катализатора на единицу длины слоя;  $n_0$  — число грамм-молекул исходного вещества, поступающего в единицу времени в реакционную зону;  $b$  — адсорбционный коэффициент исходного вещества;  $B = \sum (v_i b_i)$  — сумма произведений из адсорбционных коэффициентов на стехиометрические коэффициенты для продуктов распада, тормозящих процесс;  $l$  — длина слоя катализатора;  $x$  — количество прореагировавшего вещества в относительных единицах. Вывод этого уравнения и его применение к различным типам реакций на алюмосиликатных катализаторах даны в работах одного из нас <sup>(11-15)</sup>. Для рассматриваемой реакции кажущаяся константа скорости  $K = kb/B$  оказалась равной 0,04.

При пропускании циклогексена над дейтерированной окисью алюминия, содержащей 145 мэкв D на 100 г  $Al_2O_3$ , с объемной скоростью 0,74 при температуре 350° протекала реакция изомеризации и обмен. При сжигании полученной мономерной фракции утяжеленность воды оказалась равной 515 γ.

На дейтерированной окиси кремния, при температуре 450°, ни изомеризация циклогексена, ни обмен водородов циклогексена на дейтерий катализатора не происходили.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Петров, В. В. Шекин, ДАН, **78**, 913 (1951). <sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН, **23**, 793 (1939). <sup>3</sup> Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН, **30**, 712 (1941). <sup>4</sup> Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 665 (1945). <sup>5</sup> К. В. Топчиева, Докт. диссертация, МГУ, 1953. <sup>6</sup> Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова, ДАН, **109**, № 2 (1956). <sup>7</sup> К. В. Топчиева, А. П. Баллод и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 3, 478. <sup>8</sup> В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, № 1, 109. <sup>9</sup> D. Rittenberg, K. Schoenheimer, J. Biol. Chem., **111**, 169 (1935). <sup>10</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 44, 47. <sup>11</sup> Г. М. Панченков, ЖФХ, **22**, 209 (1948). <sup>12</sup> Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948). <sup>13</sup> Г. М. Панченков, Уч. зап. МГУ, в. 174, 53 (1955). <sup>14</sup> Г. М. Панченков, Сборн. докл. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 291.

Ал. А. ПЕТРОВ

# РАВНОВЕСНЫХ СМЕСЯХ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛЕНОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 7 III 1956)

В настоящей работе был исследован вопрос о равновесных концентрациях цикленов при температурах 250—400°. В качестве катализатора использовалась активированная соляной кислотой окись алюминия и синтетический алюмосиликат. К равновесию подходили как со стороны шестичленных, так и со стороны пятичленных цикленов. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, где указаны концентрации (в объемн. %) гексаметиленовых углеводородов в полученных катализаторах.

Из этих данных видно, что составы продуктов изомерных превращений цикленов на алюмосиликатном катализаторе и на активированной окиси алюминия значительно различаются между собой. Так как на активированной окиси алюминия изомеризация протекает достаточно гладко, и состав конечных продуктов изомерных превращений (по относительному содержанию пента- и гексаметиленовых углеводородов) приблизительно одинаков при любом исходном циклене. Все это указывает на практически полное достижение равновесия. Такая тенденция — понижение устойчивости шестичленных нафтенов с повышением температуры, хорошо известная для циклазов, сохраняется также и для цикленов. (К сожалению, мы не смогли получить данных по изомеризации цикленов при 250°, так как активированная окись алюминия при этой температуре оказалась малоактивной.)

Обращает на себя внимание очень глубокая изомеризация циклогексена в метилциклопентены (в основном 1-метилциклопентен-1); это связано с

Таблица 1

Концентрации (в объемн. %) гексаметиленовых углеводородов в полученных катализаторах

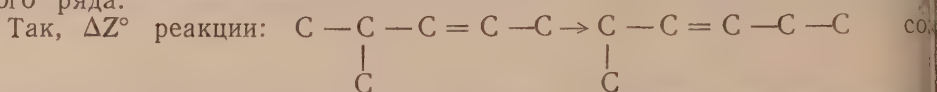
Исходный углеводород	На алюмосиликатном катализаторе			На активированной окиси алюминия	
	250°	300°	400°	300°	400°
Циклогексен . . . . .	<5	—	—	<5	—
1-Метилциклопентен-1 . . . . .	<5	—	—	<5	—
1-Метилциклогексен-1 . . . . .	61	39	21	18	13
1-Этилциклопентен-1 . . . . .	55	34	27	20	—
1,2-Диметилциклопентен-1 . . . . .	20	—	—	—	—
1,3-Диметилциклопентен-1 . . . . .	15	—	—	—	—
1-Этилциклогексен-1 . . . . .	65*	39	38*	20	—
1,3-Диметилциклогексен-1 . . . . .	64	—	—	21	—
1-Пропилциклогексен-1 . . . . .	72*	—	—	24	—
Аллилциклогексан . . . . .	64*	—	—	—	—
1-Бутилциклопентен-1 . . . . .	55*	—	—	—	—
1-Гексилциклогексен-1 . . . . .	—	—	—	25	—
1-Гептилциклопентен-1 . . . . .	—	—	—	20	—

\* Данные взяты из работ (1, 2).



большим изменением свободной энергии при переходе кратной связи при вторичных углеродных атомах циклогексена в кратную связь при третичном углероде 1-метилциклопентена-1. В случае цикланов, где это обстоятельство не имеет места, равновесные концентрации метилциклопентана, как рассчитанные, так и найденные экспериментально, несколько меньше (порядка 75—85%)<sup>(3)</sup>.

Так как для цикленов (кроме циклопентана и циклогексена) значения свободных энергий не определялись, то величины изменений свободных энергий перехода кратной связи при вторичных углеродах в кратную связь при третичном углероде в цикленах можно лишь проиллюстрировать известным приближением на соответствующих углеводородах алифатического ряда.



ставляет 1700 кал/моль (здесь и в дальнейшем значения  $\Delta Z^\circ$  для 600° K)

в то время как  $\Delta Z^\circ$  реакции  $\text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$  составляет 2080 кал/моль

Отсюда приближенно можно оценить значение реакции  $\text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$

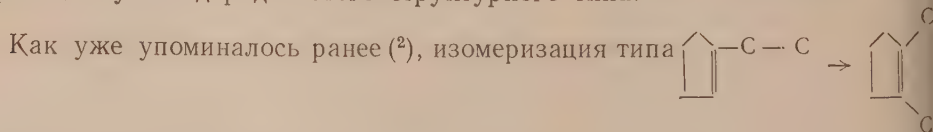
как достигающее порядка 3800—4000 кал/моль, что определяет равновесную концентрацию циклогексена в 3—4%.

Данные, полученные на алюмосиликатном катализаторе и на окиси алюминия, как может показаться на первый взгляд, противоречат друг другу.

Однако необходимо учесть, что на алюмосиликатном катализаторе протекает также реакция перераспределения водорода, приводящая к образованию цикланов. Реакция эта настолько значительна, что в конечном итоге при определенных условиях, в катализатах получаются в основном гидрированные продукты. Заметим, что насыщенные продукты — цикланы при этих температурах химически инертны и фактически не участвуют в процессах, проходящих на катализаторе. Все эти соображения хорошо объясняют высокие концентрации гексаметиленов в катализатах шестичленных цикленов, однако результаты, полученные с этилциклопентеном и бутилциклопентеном, требуют дополнительных разъяснений.

В самом деле, процесс перераспределения водорода среди пятичленных цикленов протекает не менее интенсивно, чем у шестичленных. Исходя из этого, необъяснимым является факт образования значительных количеств гексаметиленовых углеводородов в катализатах, полученных при превращениях 1-этилциклопентена и 1-бутилциклопентена-1.

Причину этого явления, по нашему мнению, следует искать в относительной термодинамической неустойчивости цикленов с длинными боковыми цепями (например, равновесная концентрация этилциклопентана в смеси цикланов  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  при 327° составляет всего 15%), а также в механизме изомеризации углеводородов этого структурного типа.

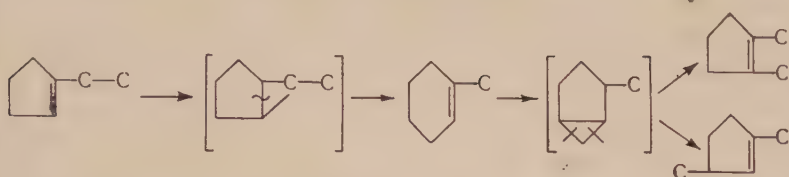


протекает, повидимому, через ряд последовательных переходов пятичленных цикленов в шестичленные и обратно до образования наиболее термодинамически устойчивых при данных условиях углеводородов. Аналогичные соображения о механизме изомеризации цикленов и цикланов высказывались и другими авторами<sup>(3, 4)</sup>.

Более подробно изомеризация 1-этилциклопентена-1 в устойчивые



и 1,3-диметилциклопентены может быть представлена следующим образом:



При этом на активированной окиси алюминия процесс протекает до конца, а на алюмосиликатном катализаторе, по всей вероятности, происходит значительное насыщение промежуточного углеводорода — метилцикло-сена.

Если же исходный циклопентеновый углеводород имеет термодинамически устойчивую структуру, то реакция расширения кольца на алюмосиликате протекает примерно в той же степени, что и в присутствии активированной окиси алюминия, что видно на примерах изомеризации 1,2-диметилциклопентена-1 и 1,3-диметилциклопентена-1.

Исследование изомеризации цикленов проводилось в проточной системе. Катализатор (окись алюминия, активированная 1 N раствором соляной кислоты<sup>(5)</sup>, или синтетический алюмосиликат) в количестве 50 мл загружался в стеклянный реактор, обогреваемый электропечью. Сырье подавалось из автоматической бюретки с объемной скоростью 0,6 мл/час. Собранный после катализатора разгонялся, причем выделялась фракция, соответствующая пределам выкипания изомеров исходного углеводорода. В дальнейшем фракции из опытов, проведенных на активированной окиси алюминия, перегонялись — легкокипящие на платинированном угле при 120°, выходящие в автоклаве над никелем Ренея.

В гидрированных продуктах дегидрированием над платинированным углем при 305° определялось содержание гексаметиленовых углеводородов. По величине последующего поглощения ароматических углеводородов 98% серной кислотой.

Мономерные фракции, выделяемые из опытов, проведенных на алюмосиликате, снова пропускались через свежую порцию алюмосиликатного катализатора в тех же условиях.

Вторично выделенные мономерные фракции были обычно практически полностью насыщены (бромное число 2—4). В этих фракциях затем, также дегидрированием на платинированном угле, определялось содержание гексаметиленовых углеводородов.

Использованные в работе углеводороды были получены синтетическим путем, в основном по реакции Гриньяра.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
7 III 1956

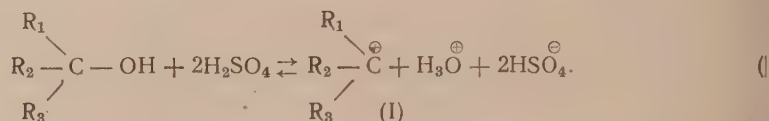
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 745 (1951). <sup>2</sup> А. А. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 124 (1954). <sup>3</sup> F. C. I. A. J. Hunter, Ind. Eng. Chem., 45, 155 (1953). <sup>4</sup> С. Д. Мехтиев, Исследование в области синтеза и превращений циклановых углеводородов, Докт. диссертация, Институт нефти АН СССР, 1955. <sup>5</sup> К. Г. Миессеров, О. Е. Морозова, А. А. Петров, ЖОХ, 25, 2204 (1955).

В. Н. СЕТКИНА и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

# О РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА 1-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА-1 С ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

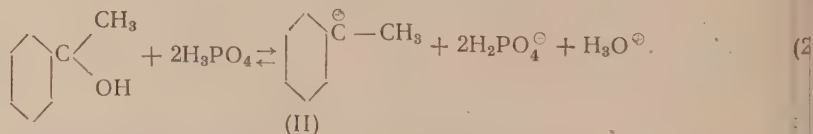
В последнее время были получены новые данные о взаимодействии третичных спиртов с сильными минеральными кислотами. Ньюмен, Криг и Гарретт<sup>(1)</sup> в результате криоскопических исследований сернокислотных растворов триметил- и триэтилкарбинолов установили, что изотонический коэффициент в этих случаях достигает 4. На основании этих данных взаимодействие третичных карбинолов с  $H_2SO_4$  было представлено уравнением (1), которое предусматривает образование ионов карбония (I).



Недавно В. Ф. Лаврушин<sup>(2)</sup> подтвердил образование ионов карбония типа (I) на основании изучения спектров поглощения растворов триметилакарбинола в концентрированной  $H_2SO_4$ .

Таким образом, взаимодействие третичных спиртов с сильными минеральными кислотами открывает возможность получить и исследовать реакции водородного обмена таких ионов карбония, которые, в отличие от случаев изученных нами раньше<sup>(3)</sup>, не имеют гидроксильной группы, связанной с карбониевым углеродом.

Руководствуясь изложенным выше, мы исследовали реакции водородного обмена 1-метилциклогексанола-1 с обогащенной дейтерием фосфорной кислотой. Взаимодействие этих веществ на основании изложенных данных может быть представлено уравнением (2):



Опыты по водородному обмену 1-метилциклогексанола-1 проводились при температуре  $-5-0^\circ$ . Гомогенный раствор, полученный при смешении спирта с  $D_3PO_4$ , выливался в водный раствор поташа (объем раствора от 100 до 700 мл), откуда спирт извлекался эфиром и перегонялся над гидрид-дом кальция. Содержание дейтерия в спирте определялось по избыточной плотности воды сжигания поплавковым методом. Результаты опытов по водородному обмену 1-метилциклогексанола-1 с дейтерофосфорной кислотой приведены в табл. 1. В опытах 1—4 реакция проводилась в течение 1 часа, в опытах 5 и 7 — 2 часа, опыт 6 проводился 4 часа.

В еще более наглядной форме наличие дейтерия в углеводородном радикале, метилциклогексиле, показано в табл. 2, в которой приведены дан-

ые изотопного анализа продукта дегидратации 1-метилциклогексанола-1 — этилциклогексенов.

Таким образом, следует считать экспериментально установленным, что при взаимодействии 1-метилциклогексанола-1 с дейтерофосфорной кислотой атомы водорода углеводородного радикала этого спирта вступают в реакцию водородного обмена с кислотой.

Однако эти данные еще не могут рассматриваться как полное доказательство того, что реакции водородного обмена подвергается именно ион карбония (II). Действительно, при расворении 1-метилциклогексанола-1 в фосфорной кислоте возможно образование этилциклогексенов. Известно, что олефины с большей или меньшей легкостью способны вступать в реакцию водородного обмена с кислотами. Возможно также сделать предположение, что выделенный нами 1-метилциклогексанол-1 в действительности является продуктом гидратации образующегося в ходе реакции 1-метилциклогексена-1 (действием фосфорной кислоты и воды).

Таким образом, водородный обмен 1-метилциклогексанола-1 казалось возможным объяснить также и через промежуточное образование отвечающего ему циклоолефина.

Чтобы иметь возможность сделать выбор между двумя приведенными объяснениями, мы изучили поведение 1-метилциклогексена-1 в условиях, приближающихся к тем, в которых мы исследовали реакцию водородного обмена 1-метилциклогексанола-1. При этом, принимая во внимание, что при дегидратации 1-метилциклогексанола-1 должна выделяться вода, мы исследовали взаимодействие метилциклогексена с фосфорной кислотой в присутствии равномолекулярного циклоолефина количества воды, а также изучили взаимодействие метилциклогексена с безводной фосфорной кислотой (см. табл. 3).

Существенным результатом всех этих опытов явилось установление факта, что в тех условиях, в которых мы исследовали реакцию водородного обмена, гидратация 1-метилциклогексена-1 не идет и 1-метилциклогексанол-1 не образуется. Следовательно, предположение о том, что обмен в третичных спиртах может явиться следствием водородного обмена промежуточно образующихся циклоолефинов не соответствует действительности.

Этот вывод находит себе подтверждение также и в том, что выделенный обратно из реакционной смеси с дейтерофосфорной кислотой 1-метилциклогексен-1 оказался обмененным в гораздо меньшей степени, чем 1-метилциклогексанол-1 в тех же условиях.

Приведенные данные заставляют сделать вывод, что водородный обмен

Таблица 1

№№ опытов	Мол. отн. спирт: D <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Избыт. плотн. воды сжигания спирта (в γ/мл)			Обмен в % от рассчитанного	
		вычислено*		найд.	для всех H	для α-H
		для обмена всех H	для α-H			
1	1:0,95	9610	8060	4200	43,7	52,1
2	1:2	17480	13760	15520	88,8	112,8
3	1:2	21950	16850	16380	74,6	97,2
4	1:3	28500	20670	21030	73,8	101,7
5	1:1,3	18360	14390	15410	56,7	72,3
6	1:1,1	16000	13230	6230	32,7	47,1
7**	1:1,1	11060	8750	7990	72,3	91,3

\* При вычислении теоретической величины избыточной плотности воды сжигания было учтено, что водород спиртового гидроксила имеет изотопный состав, отвечающий обменному равновесию с водородом воды, использованной для выделения спирта.

\*\* Опыт 7 проведен с D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в среде безводного эфира. Отношение спирт:D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:эфир = 1:1,1:1,5

Таблица 2

№№ опытов	Избыт. плотность воды сжигания (в γ/мл)	
	метилцикло- гексанол	метилцикло- гексен
1	4200	3810
2	6230	5670
3	10410	10140
4	16380	17160
5	21030	23110

Существенным результатом всех этих опытов явилось установление факта, что в тех условиях, в которых мы исследовали реакцию водородного обмена, гидратация 1-метилциклогексена-1 не идет и 1-метилциклогексанол-1 не образуется. Следовательно, предположение о том, что обмен в третичных спиртах может явиться следствием водородного обмена промежуточно образующихся циклоолефинов не соответствует действительности.

Этот вывод находит себе подтверждение также и в том, что выделенный обратно из реакционной смеси с дейтерофосфорной кислотой 1-метилциклогексен-1 оказался обмененным в гораздо меньшей степени, чем 1-метилциклогексанол-1 в тех же условиях.

Приведенные данные заставляют сделать вывод, что водородный обмен



1-метилциклогексанола-1 при взаимодействии с фосфорной кислотой образован равновесной реакцией, в которой участвуют углеводородные ионы карбония (уравнение (2)).

В описанных опытах нам не удалось постигнуть обменного равновесия в реакции водородного обмена ионов карбония с фосфорной кислотой.

Таблица 3

№ опытов	Вещество	Относит. мол. колич. вещ.: $D_3PO_4:D_2O$	Избыт. плотн. воды сгорания вещ-ва (в г/мл)		Обмен в % от рас- считан.
			выч. для об- мена всех Н	найд.	
1	1-Метилциклогексанола-1	1:1,3:0	18360	10410	56,7
2	То же	1:2:0	17480	15520	88,8
3	1-Метилциклогексен-1	1:1:1	13450	700	5,2
4*	То же	1:1,55:0	15540	I 4240 II 36570	27,3

\* Из опыта 4 выделены два вещества: I — т. кип.  $101-103^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4488,  $d_4^{20}$  0,8153, представляющее собой смесь метилциклогексенов; II — т. кип.  $148-150^\circ/20$  мм,  $n_D^{20}$  1,4955,  $d_4^{20}$  0,9526, представляющее собой димер метилциклогексенов.

гексилкарбинола-1 с фосфорной кислотой показало, что образующийся при взаимодействии этих веществ углеводородный ион карбония способен вступать в реакцию водородного обмена с  $D_3PO_4$ , причем олефины не являются промежуточными продуктами рассматриваемой реакции.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
3 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 M. S. Newman, R. A. Craig, A. B. Garret, J. Am. Chem. Soc., **71**, 869 (1949).
- 2 В. Ф. Лаврушин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 723 (1955).
- 3 Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **94**, 69 (1954); В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, **92**, 341 (1953); Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, **97**, 835 (1954), В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, ДАН, **103**, 631 (1955); В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, Д. Н. Курсанов, ДАН, **104**, 869 (1955).
- 4 В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и др., ДАН, **8**, 1045 (1952); Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. хим., **23**, 641 (1954).



Е. С. ШЕПЕЛЕВА и П. И. САНИН

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ  
ХЛОРАЛКИЛФОСФИНОВЫХ И ХЛОРАЛКИЛДИТИОФОСФИНОВЫХ  
КИСЛОТ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 7 III 1956)

Некоторые органические соединения хлора (хлористые алкилы, эфиры лорстеариновой кислоты и др.) и фосфора (триалкилфосфиты и фосфаты) являются активными добавками к смазочным маслам, значительно улучшающими их смазочные свойства. При трении в условиях высоких нагрузок такие добавки понижают коэффициент трения и уменьшают износ трущихся металлических поверхностей. Повидимому, при трении в местах контакта металлических поверхностей развиваются относительно высокие температуры в результате чего хлор- и фосфорорганические соединения разлагаются и образуются соответствующие хлориды или фосфиды металлов, способствующие полированию металлической поверхности и сохранению маслянистой пленки (1, 2).

Представлялось интересным исследовать в качестве добавок рассматриваемого типа фосфорорганические соединения, содержащие хлор. этой целью нами были получены и испытаны некоторые представители эфиров хлоралкилфосфиновых и хлоралкилдитиофосфиновых кислот (см. табл. 1).

Эфиры хлорметил- и  $\beta$ -хлорэтилфосфиновых кислот получались взаимодействием дихлорангидридов кислот и соответствующих спиртов (3-5)\*.

Эфиры хлорметил- и  $\beta$ -хлорэтилдитиофосфиновых кислот получались теми же реакциями взаимодействия дихлорангидридов кислот и меркаптидов натрия:



Все полученные эфиры — бесцветные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и не растворимые в воде; при добавлении маслам они значительно повышают их смазочные свойства, в особенности противозносные свойства.

В табл. 1 приведены результаты испытания опытного образца масла высокой степени очистки (вязкость 20,8 сст при 50°), содержащего синтезированные вещества в концентрации 6 ммол. на 100 г масла (1,3—1,8%). Испытания производились на четырехшариковой машине трения\*\*.

Из приведенных результатов следует, что в условиях испытания на машине трения некоторые эфиры хлорметилфосфиновых кислот в 1½—2 раза увеличивают критическую нагрузку  $P_k$ , выдерживаемую маслом, без существенного увеличения износа. Эфиры  $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты являются менее активными добавками, хотя и в незначительной степени, чем эфиры хлорметилфосфиновой кислоты. Следует отметить,

\* О получении дихлорангидрида хлорметилфосфиновой кислоты см. также (6-10).

\*\* Испытания были выполнены Б. В. Клейменовым.

Эфиры хлоралкилфосфиновых и хлоралкилдитиофосфиновых кислот

Формула вещества	Выход в %	Т. кип. в °С и давление в мм рт. ст.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M R_D$		$P_K$ в кг	Результаты испытаний *		
					найд.	выч.		износ при $P_K$ в мм (d)		
								ин.	макс.	разность
$ClCH_2PO(OC_3H_7-i)_2$	74	73—74/2	1,1175	1,4340	50,02	50,26	—	—	—	
$ClCH_2PO(OC_4H_9)_2$	64	112—113/2	1,0832	1,4420	59,29	59,50	112	0,49	0,47	
$ClCH_2PO(OC_5H_{11-i})_2$	79	129—130/2	1,0480	1,4440	68,64	68,73	115	0,49	0,98	
$ClCH_2PO(OC_6H_{13-i})_2$	60	122—123/8	1,1896	1,4700	49,39	49,32	125	0,52	0,48	
$ClCH_2PO(OC_6H_5CH=CH_2)_2$	66	153—154/3	1,1411	1,5300	74,38	74,21**	102	0,50	0,52	
$ClCH_2PO(SC_2H_5)_2$	47	157—158/2	1,0960	1,5230	84,42	83,45	129	0,52	0,37	
$ClCH_2PO(SC_3H_7-i)_2$	51	133—134/3	1,0640	1,4430	63,97	64,11	99	0,50	0,39	
$ClCH_2CH_2PO(OC_4H_9)_2$	54	139—140/2	1,0344	1,4430	72,99	73,35	99	0,46	0,85	
$ClCH_2CH_2PO(OC_5H_{11-i})_2$	40	168—170/2	1,1185	1,5230	78,89	78,82	95	0,46	0,52	
$ClCH_2CH_2PO(SC_4H_9)_2$										

\*  $P_K$  масла = 68 кг, износ 0,47 мм. Концентрация вещества в масле 6 ммол на 100 г масла.

\*\* Атомная рефракция для серы принята равной 9,00.

что присутствие серы в соединениях рассматриваемого типа (эфиры хлоралкилдитиофосфиновых кислот) практически не оказывает влияния на их активность. Можно полагать, следовательно, что противонаосные свойства изученного ряда соединений обуславливаются присутствием в эфирах прежде всего хлоралкилфосфиновой группы, содержащей атомы фосфора и хлора.

Получение бутилфосфинового эфира хлорметилдитиофосфиновой кислоты  $ClCH_2PO(SC_4H_9)_2$  В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, было загружено 2,3 г тонкоизмельченного металлического натрия  $50-70\text{ см}^3$  сухого эфира и, в начале при охлаждении, из капельной воронки постепенно добавлено 9 г (0,1 моля) бутилмеркаптана. Реакция заканчивалась, когда прореагировал весь натрий. К полученному меркаптиду постепенно при охлаждении до  $0^\circ$  добавлен раствор 8,5 г (0,5 моля) дихлорангидрида хлорметилфосфиновой кислоты в сухом эфире. Реакционная смесь затем выдерживалась 4 часа при комнатной температуре, после чего содержимое колбы было вылит в делительную воронку с небольшим количеством воды (с льдом). Эфирный раствор был отделен и присоединен к последующим вытяжкам из водного раствора. После высушивания эфирного раствора, отгонки эфира и двухкраткой фракционированной перегонки остатка было получено 9,0 г (66,0% от теоретического выхода) бутилфосфинового эфира хлорметил-дитиофосфиновой кислоты. Т. кип.  $153-155^\circ$  (3 мм);  $d_4^{20}$  1,1411;  $n_D^{20}$  1,5300;  $M R_D$  найдено 74,38, вычислено 74,21.

Найдено %: P 11,53; 11,6  
S 23,86; 23,93; Cl 12,82; 12,8  
 $C_9H_{20}OPS_2Cl$ . Вычислено %: P 11,2  
S 23,60; Cl 12,91

Аналогичным путем получались и другие эфиры хлоралкилдитиофос-  
иновых кислот.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
6 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Beek, J. W. Givens, A. E. Smith, Proc. Roy. Soc., **177**, № 968, 90 (1940). <sup>2</sup> O. Beek, J. W. Givens, E. C. Williams, Proc. Roy. Soc., **177**, № 968, 103 (1940). <sup>3</sup> М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 185 (1951). <sup>4</sup> М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 515 (1946). <sup>5</sup> М. И. Кабачник, П. А. Российская, Н. Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 97 (1947). <sup>6</sup> А. Я. Якубович, А. Гинсбург, ДАН, **71**, № 2, 303 (1950). <sup>7</sup> J. Prat, L. Bourgeois, Ragon, Mét. services chim. état (Paris), **34**, 393 (1948) (цит. по Chem. Abstr., **44**, 5801-c (1950)). <sup>8</sup> G. Schwarzenbach, H. Ackerman, P. Ruckstuhl, Helv. chim. Acta, **32**, 1185 (1949). <sup>9</sup> R. A. B. Bannard, J. R. Gilpin et al., Canad. Chem., **31**, № 10, 976 (1953). <sup>10</sup> P. C. Crofts, G. M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, № 20, 5738 (1953).





Р. З. АЛИМОВ

**ОБ ОДНОЙ УСТОЙЧИВОЙ ФОРМЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ТОНКОГО СЛОЯ НАГРЕВАЕМОЙ ЖИДКОСТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 II 1956)

Тонкие слои жидкости создавались на наружной поверхности горизонтально расположенного цилиндра путем помещения его в поток мельчайших капелек, свободно падающих под действием силы тяжести с определенной высоты. Поток капелек, средний диаметр которых изменялся в пределах 50—150  $\mu$ , получался распылением жидкости форсунками. Исследуемой жидкостью служила дистиллированная вода. Цилиндр изготовлялся из юралевого прутка, наружная поверхность полировалась. Внутри цилиндра устанавливался электрический нагреватель.

В зависимости от диаметра цилиндра и расхода жидкости через единицу площади поперечного сечения потока на поверхности цилиндра образовывались пленки различной толщины. В наших опытах с цилиндром, диаметром 22 мм, при изменении расхода жидкости от 12 до 1200  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{час}$  в условиях комнатной температуры и при отсутствии заметного испарения расчетная толщина пленки изменялась от 20 до 100  $\mu$ . Условия питания поверхности цилиндра жидкостью и условия стекания жидкости с поверхности, имевшие место в опытах, позволяли получать почти на всей поверхности цилиндра пленки примерно одинаковой толщины (см. рис. 1). Скорости стекания жидкости под действием силы тяжести были весьма незначительными.

Нижняя тыловая часть цилиндра иногда в естественных условиях смачивалась полностью. В таких случаях применялось искусственное смачивание, заключавшееся в том, что поверхность цилиндра в сыром состоянии зачищалась мелкой наждачной бумагой, после чего обеспечивалось полное смачивание всей поверхности в течение продолжительного времени.

Установка, наряду с исследованием некоторых других вопросов, позволила установить следующий интересный факт.

При повышении температуры поверхности цилиндра, естественно, повышалась также температура пленки, увеличивалась интенсивность испарения жидкости. Пока средняя температура поверхности цилиндра не превышала 80°, свободная поверхность пленки оставалась гладкой. При температуре выше 80° на поверхности жидкости наблюдалось образование складок: кольцевых выступов и соответственно кольцевых впадин, равномерно расположенных по длине цилиндра (см. рис. 2). С изменением расхода температуры жидкости заметное изменение расстояния между бугорками или впадинами не наблюдалось. На каждом сантиметре по длине цилиндра располагалось примерно по 1,7—2,0 выступа и впадины. Такое со-

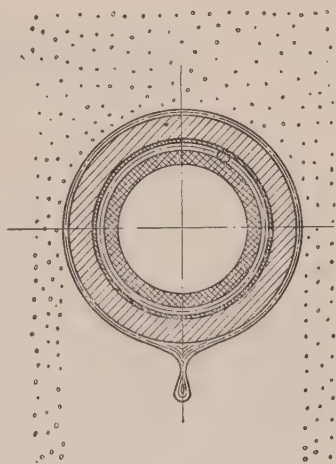


Рис. 1. Изменение толщины пленки по окружности цилиндра

стояние при достаточном расходе жидкости сохранялось до температур весьма близких к температуре кипения. Вследствие испарения жидкости при температурах, близких к температуре кипения, у впадин начиналось высыхание пленки. Наблюдались режимы, когда после высыхания пленки



Рис. 2. Волнообразная форма свободной поверхности жидкости, тонким слоем стекающей с поверхности цилиндра

на впадинах жидкость стекала вниз только по поверхностям выступов. Та часть жидкости, которая попадала в виде капелек на сухие полосы, расположенные между сырыми выступами, успевала испаряться полностью, не образуя пленки, ввиду большей температуры поверхности этих участков.

При дальнейшем повышении температуры поверхности цилиндра можно было наблюдать полное испарение всей попадающей на нее жидкости. Описанные факты свидетельствуют о том, что в условиях, близких к температуре кипения, и, повидимому, при значительных градиентах температуры поперек тонкого слоя устойчивой формой свободной поверхности последнего является волнообразная форма.

Физически описанное явление может быть представлено следующим образом.

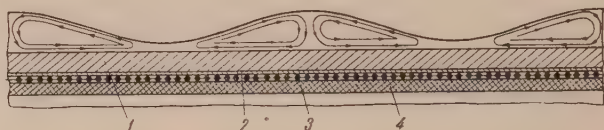


Рис. 3. Разрез пленки вдоль образующей цилиндра. 1 — цилиндр; 2 — прослойка из слюды; 3 — электронагреватель (нихромовая проволока, густо намотанная на фарфоровую трубку); 4 — фарфоровая трубка

При волновой форме между отдельными точками поверхности создается разность температур, что в результате изменения поверхностного натяжения приводит к возникновению движения жидкости у поверхностных слоев в направлении от точек с меньшим значением коэффициента поверхностного натяжения к точкам с большим значением последнего в рассматриваемом нами случае в направлении от точек, расположенных во впадинах, к точкам, расположенным на вершинах волн (см. рис. 3). Получающаяся при этом разная степень искривления поверхности обуславливает в свою очередь появление градиента давления вдоль слоя жидкости, который вызывает, повидимому, у поверхности цилиндра движение жидкости в противоположном направлении.

Роль силы тяжести в рассматриваемом явлении, по всей вероятности, весьма незначительна, о чем свидетельствует образование поперечных волн (складок) как на верхней, так и на нижней частях горизонтально расположенного цилиндра.

Переход при известных условиях поверхности тонкого слоя жидкости от гладкой к волнообразной форме, являющейся при этих условиях более устойчивой, должен, очевидно, сопровождаться повышением энтропии системы.

Описанное явление представляющее определенный теоретический и практический интерес, желательно бы в дальнейшем, используя известные законы поверхностных явлений <sup>(1,2)</sup>, исследовать более подробно.

Поступило  
23 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, 1954
- <sup>2</sup> В. Г. Левич, *Физико-химическая гидродинамика*, Изд. АН СССР, 1952.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Дим. ВЛАДОВ

**ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ  
ОКИСЛЕНИИ АММИАКА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 V 1956)

Вопрос о том, протекает ли реакция окисления аммиака полностью на поверхности катализатора или же на катализаторе образуются активные центры, реагирующие затем в объеме реакционного пространства, все еще можно считать спорным. Ряд авторов <sup>(1)</sup> прямо указывает, а из работ многих других <sup>(2)</sup> следует, что реакция окисления аммиака начинается на поверхности Pt·Rh- или Pt-катализатора и продолжается в объеме или на стенках реакционного пространства. Г. Л. Апельбаум и М. И. Темкин <sup>(3)</sup>, однако, на основании своих опытов приходят к заключению, что реакция протекает только на поверхности катализатора. Д. А. Эпштейн <sup>(4)</sup> также принимает, что реакция протекает полностью на поверхности катализатора.

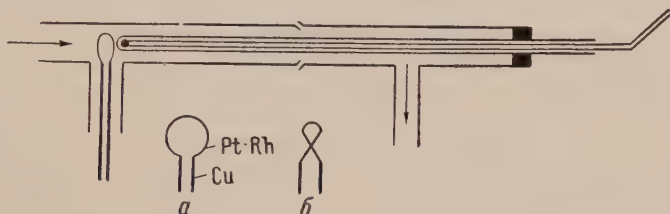


Рис. 1

В настоящей работе путем сопоставления температур за катализатором во время окисления аммиака в струе с температурами только в кислородной и в аммиачной струе устанавливается гетерогенно-гомогенный механизм окисления аммиака в присутствии Pt·Rh-проволочки в качестве катализатора.

На рис. 1 приведена схема опытной аппаратуры. Реакционная трубка внутренним диаметром 6 мм и длиной 35 см была сделана из стекла супремекс. В качестве катализатора служила взятая из сетки для промышленного окисления аммиака Pt·Rh-проволочка диаметром 0,06 мм и длиной при различных опытах от 10 до 14 мм, к которой с двух концов была припаяна медная проволока диаметром 0,8 мм. Pt·Rh-проволочка, изогнутая в виде спирали, вводилась в реакционное пространство через отверстие перпендикулярно направлению струи и нагревалась постоянным током из аккумуляторов. Температура проволочки измерялась оптическим пирометром исчезающей нитью с точностью  $\pm 10^\circ$ . Температуры на различных расстояниях за катализатором измерялись по компенсационному методу термоэлементами, установленными в предохранительную трубку, также из стекла супремекс. К константовой проволочке диаметром 0,2 мм были припаяны на различных расстояниях одна от другой 5 медных проволочек диаметром также 0,2 мм. Каждая пара этих проволочек соединялась последовательно с компенсационной установкой и измерялась температура каж-



дого спая, а для контроля — и разности температур между каждым двумя спаями

Опыты производились следующим образом. Через реакционную трубку пропусклась смесь аммиака и кислорода в различных соотношениях: 1—20 объемн. % и 80—99 объемн. % аммиака и соответствующее количество кислорода. Скорость струи изменялась от 250 до 2000 см<sup>3</sup>/мин. Скорость аммиачной и кислородной струй измерялась реометрами. После реометров газы смешивались в трубке со стеклянными шариками.

При постоянной температуре Pt·Rh-проволочки от 700 до 1100° измерялись температуры на различных расстояниях за катализатором. После этого струя аммиака, когда количество последнего было 1—20%, или кислород

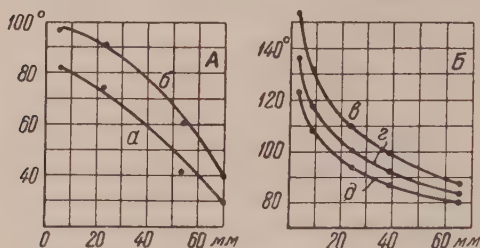


Рис. 2. А — температура катализатора 930°: а — 600 см<sup>3</sup>/мин кислорода; б — 600 см<sup>3</sup>/мин кислорода и 62 см<sup>3</sup>/мин аммиака. Б — температура катализатора 950°: в — 1130 см<sup>3</sup>/мин аммиака; г — 1330 см<sup>3</sup>/мин аммиака, д — 1130 см<sup>3</sup>/мин аммиака и 82 см<sup>3</sup>/мин кислорода

из реакционной смеси, указывают на наличие экзотермической составляющей реакции в объеме за катализатором. Эти результаты отнюдь не являются неожиданными, если принять во внимание, что, согласно разработанному автором методу раздельного калориметрирования<sup>(5)</sup>, уже было показано, что примерно 60% теплоты реакции выделяется в объеме. Кроме того, при подобных опытах<sup>(5)</sup>, стр. 61) с Pt-проволочкой диаметром в 0,5 мм в качестве катализатора были получены сходные результаты.

Особенно интересны опыты, при которых температуры в смеси 1—20% кислорода сопоставляются с температурами в аммиачной струе. На рис. 2 Б приведены данные опыта при температуре катализатора 950° и указанных в подписи скоростях струй.

Различные температуры за катализатором в реакционной смеси и в аммиачной струе не могут определяться различной теплопроводностью в газовых струях. При использовании формулы Кинга<sup>(6)</sup> можно приблизительно вычислить, что температуры струй аммиака и аммиака и кислорода при условиях опытов за катализатором в отсутствие объемной реакции должны быть почти одинаковыми, порядка 75—76°, причем температура в аммиачной струе только на 1° выше температуры в аммиачно-кислородной струе.

\* По формуле Кинга можно вычислить количество теплоты, уносимое газовыми струями, обтекающей цилиндры, установленный перпендикулярно направлению струй

$$Q = \lambda \Delta t l \left( 1 + \sqrt{\frac{2\pi r c_p w d}{\lambda}} \right),$$

где Q — количество уносимой теплоты (в кал/сек);  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа;  $\Delta t$  — разность между температурой цилиндра и температурой газа (в °C); l — длина цилиндра (в см); d — диаметр цилиндра (в см);  $\bar{c}_p$  — средняя теплоемкость газа;  $\rho$  — плотность газа; w — линейная скорость струи (в см).

Температура Pt·Rh-проволочки 950°. При вычислении за определяющую принимается температура 100° и за определяющее давление 715 мм рт. ст.; w вычислен



Если принять во внимание, что при этих расчетах не учитываются влияние излучения и теплоотдача через медную проволоку, можно было бы ожидать, что температуры за катализатором будут более высокими. И действительно, измеренные опытные температуры оказались более высокими. Однако температура аммиачной струи равна  $154^{\circ}$ , а аммиачно-кислородной  $13^{\circ}$ . Разность между двумя температурами ( $31^{\circ}$ ) значительно больше, чем можно было бы ожидать в результате прибавления 6,7% кислорода при указанной на основании формулы Кинга зависимости.

Не принята во внимание и передача тепла газом стенкам реакционной трубы. Она не может быть<sup>4</sup> определяющей, так как предохранительная рубка термоэлемента находится на расстоянии 2 мм от катализатора. Кроме того были проведены опыты, при которых заостренный конец предохранительной трубки термоэлемента был поставлен по середине дуги, образованной катализатором. При этом положении спай термоэлемента находился в одной плоскости с дугой. В этом случае температуры были ниже, так как термоэлемент сильно охлаждался не прошедшей мимо катализатора струей, все же наблюдались указанные выше температурные изменения в обеих рубках.

При вычислении не принято во внимание и то обстоятельство, что во время реакции получается NO, NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, поскольку количество их пренебрежимо мало — около 1,5% всей газовой смеси (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Кроме того, только значительная часть полученного NO реагирует до NO<sub>2</sub> на пути к термоэлементу.

Тот факт, что реакция действительно имеет и объемную часть и, следовательно, описанные явления не обуславливаются различной теплопроводностью газов, был установлен и в результате изучения температур за катализатором в зависимости от формы проволоки. Так например, при форме Pt-Rh-проволочки, напоминающей незаконченную восьмерку (рис. 1, б), в данном расстоянии (около 2 мм) между двумя ветвями проволоки в струе 500 см<sup>3</sup>/мин аммиака и 20—30 см<sup>3</sup>/мин кислорода температура на расстоя-

ния комнатной температуры. При этих данных получаются следующие значения:  $\lambda_{\text{H}_2} = 7,09 \cdot 10^{-5}$  кал/см·сек;  $\lambda_{\text{O}_2} = 7,43 \cdot 10^{-5}$  кал/см·сек;  $\rho_{\text{NH}_3} = 0,53 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{O}_2} = 0,99 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>;  $\bar{c}_{p\text{NH}_3} = 0,508$  кал/г (для температурного интервала 0—200°);  $\bar{c}_{p\text{O}_2} = 0,221$  кал/г (также для температурного интервала 0—200°);  $\bar{d} = 0,006$  см. Представляя эти значения в формулу, находим, что аммиачная струя уносит 0,377 кал/сек. Средняя молярная теплоемкость аммиака для температурного интервала 0—200° равна 9,01 кал/г·мол. Скорость аммиачной струи 1130 см<sup>3</sup>/мин или 19 см<sup>3</sup>/сек. Если температура струи определяется только уносимой с Pt-Rh-проволочки теплотой, то температура ее должна повыситься на  $(22400 \cdot 0,377) / (9,01 \cdot 19) = 49^{\circ}$ .

При втором опыте к струе аммиака добавлены 82 см<sup>3</sup>/мин кислорода. Скорость струи 1212 см<sup>3</sup>/мин, а линейная ее скорость в реакционной трубе 71 см/сек.

Коэффициент теплопроводности газовой смеси не обладает свойством аддитивности, вычислить его точно нельзя. Так как содержание кислорода мало, с известным приближением можно принять, что газы не смешаны, а проходят последовательно один за другим. Тогда количество уносимой теплоты будет равно сумме количеств

теплоты, уносимых аммиачной и кислородной струями:  $Q = \frac{1130}{1212} Q_{\text{NH}_3} + \frac{82}{1212} Q_{\text{O}_2} = \frac{1130}{1212} \cdot 0,388 + \frac{82}{1212} \cdot 0,369 = 0,386$  кал/сек.

Молярная теплоемкость газовой смеси является аддитивным свойством. За температурным интервалом 0—200° молярная теплоемкость реакционной смеси должна быть

$\bar{c}_p = \frac{1130}{1212} \cdot 9,01 + \frac{82}{1212} \cdot 7,17 = 8,90$  кал/г·мол·град.

За 1 сек. через реакционную трубу проходят 20,2 см<sup>3</sup> газа. Тогда температура газа должна повыситься на  $22400 \cdot 0,386 / (8,9 \cdot 20,2) = 48^{\circ}$ . Температура при проведении опытов 25°. Следовательно, температуры за катализатором должны быть порядка  $-76^{\circ}$ , а измеренная при опыте разность  $31^{\circ}$ .

Вычисленное по формуле Кинга повышение температуры струи из 1130 см<sup>3</sup>/мин аммиака равно  $46^{\circ}$ , т. е. температура ее должна быть на  $2^{\circ}$  ниже температуры реакционной смеси. Однако измеренная при опыте температура на  $14^{\circ}$  выше температуры реакционной смеси.

нии 9 мм за катализатором на 60—150° выше температуры струи и 500 см<sup>3</sup>/мин аммиака. При увеличении расстояния между двумя ветвями еще на 1 мм температурные различия приближаются к описанным на рис. 1 А. Эти предварительные опыты исключают возможность того, что теплопроводность является определяющим фактором различных температур за катализатором.

Так как реакция окисления аммиака сильно экзотермична, и как уже указывалось (<sup>5</sup>), около 60% реакционной теплоты выделяется в объеме реакционного пространства, то для объяснения более низких температур в реакционной смеси было сделано допущение, что вблизи катализатора протекает эндотермическая реакция, а вдали от него — экзотермическая. Однако нигде по всей реакционной трубке не наблюдалось более высокой температуры в реакционной смеси, чем температура аммиачной струи.

Результаты второй серии опытов легко объяснимы, если принять, что распад аммиака является реакцией с гетерогенно-гомогенным механизмом с сильной экзотермической частью в объеме за катализатором, при котором в объеме выделяется значительно большее количество теплоты, чем при окислении аммиака. Наличие экзотермической части в объеме за катализатором при реакции распада аммиака на Pt·Rh-проволочке в качестве катализатора при подобных опытных условиях было показано в отдельных опытах.

Проведенными до сих пор опытами, включая и опытные результаты настоящей работы, доказано лишь то, что с катализатора выделяются активные частоты, которые реагируют за катализатором — в объеме или на стенках реакционного пространства. Вопрос о том, необходимо ли, чтобы эти активные частицы или аммиачные молекулы могли придти в контакт с поверхностью катализатора для получения NO, остается еще неразрешенным.

Софийский государственный университет  
София, Болгария

Поступило  
9 III 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ф. М. Вайнштейн, М. В. Поляков, ЖФХ, 15, 164 (1941); М. В. Поляков, ДАН, 69, 217 (1949); М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1326 (1946). <sup>2</sup> M. Bodenstein, Zs. Electrochem. angew. physik. Chem., 47, 466 (1935); W. Krauss, Zs. phys. Chem., Abt. B, 39, 83 (1938); L. Andrussov, Zs. angew. Chem., 40, 170 (1927). <sup>3</sup> Г. Л. Апельбаум, М. И. Темкин, ЖФХ, 22, 179 (1948). <sup>4</sup> Д. А. Эпштейн, ДАН, 74, 1101 (1950). <sup>5</sup> Д. Владов, Годишник на Софийск. унив. Физ.-матем. фак., 48, 69, кн. 2 (химия), ч II (1953/54). <sup>6</sup> Handb. der Experimentalphysik, IV B, I Teil, Leipzig, 1931, S. 639.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. ГРДИНА и Л. А. ЕЛИСЕЕВА

## ОБ УРАВНЕНИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 14 I 1956)

Образование зародышей новой фазы в переохлажденной исходной среде и дальнейший рост их исследовались обычно или при постоянной температуре в зависимости от времени (изотермический процесс) или в зависимости от температуры, в последнем случае время не вводилось в уравнения. Между тем для металлургии и металловедения наибольший интерес представляет исследование процесса кристаллизации, протекающего при изменяющейся со временем температуре. Таким образом, количество новой фазы должно быть определено в зависимости от температуры и времени, рассматриваемых как независимые переменные.

Уравнение изотермического процесса для любой температуры может быть получено следующим образом. По А. Н. Колмогорову <sup>(1)</sup> общее количество новой фазы

$$V_{\tau} = V_0 [1 - e^{-knv^3\tau^b}], \quad (1)$$

где  $V_0$  — кристаллизующийся объем;  $V_{\tau}$  — объем, закристаллизовавшийся за  $\tau$  сек.;  $n$  — число центров кристаллизации, возникающих в единице объема в единицу времени;  $v$  — линейная скорость кристаллизации;  $\tau$  — время.

При постоянной температуре  $n$  и  $v$  постоянны. Обозначив через  $Q_{\tau}$  отношение еще незакристаллизовавшегося объема ко всему объему

$Q_{\tau} = \frac{V_0 - V_{\tau}}{V_0}$  и логарифмируя, получим

$$\ln \frac{1}{Q_{\tau}} = knv^3\tau^b. \quad (2)$$

Здесь принимается  $k = 2$  и  $b = 4$  в соответствии с данными И. Л. Мирона <sup>(2)</sup>. Зависимость  $n$  и  $v$  от температуры и переохлаждения С. Уманский дает в следующей форме <sup>(1)</sup>:

$$v = K_0 \frac{1}{(\Delta T)^2} e^{-K_1/T} e^{-K_2/\Delta T}, \quad (3)$$

$$n = K_0 e^{-K_1\alpha'^2/T} e^{-K_2\alpha^3/T} (\Delta T)^2. \quad (4)$$

В равенствах (3) и (4)  $K_0$ ,  $K_1$  и  $K_2$  — некоторые постоянные величины, очевидно, имеющие различную размерность в уравнениях (3) и (4);  $T$  — абсолютная температура;  $\Delta T$  — переохлаждение по отношению к температуре превращения или затвердевания:  $\Delta T = T_s - T$ .

В этих выражениях число центров  $n$  и линейная скорость кристаллизации  $v$  определены через вероятности  $P_3$  и  $P_2$  образования трехмерного и двухмерного зародышей:  $n = CP_3^3$ , где  $P_2 = C'a_3^2 e^{-\Delta\Phi/hT}$  или  $n = C'a_3^2 e^{-l_x\alpha'/2hT}$ , так как  $\Delta\Phi = \alpha'l_x/2$ , причем  $a_3$  — ребро грани трехмерного зародыша критического размера;  $l_x$  — периметр двухмерного



зародыша критического размера;  $\alpha'$  — удельная периферийная энергия. Вероятность образования трехмерного зародыша  $P_3 = C''e^{-\Delta\Phi/kT}$  или  $P_3 = C''e^{-\alpha\sigma_k/3kT}$ , так как  $\Delta\Phi = \alpha\sigma_k/3$ , где  $\Delta\Phi$  — изменение свободной энергии;  $\sigma_k$  — поверхность трехмерного зародыша критического размера;  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения.

Так как  $a_3 = \frac{4M\alpha T_s}{\rho L \Delta T}$ ,  $\frac{\alpha\sigma_k}{3} = \frac{32\alpha^3 T_s^2 M^2}{L^2 (\Delta T)^2 \rho^2}$  и  $\frac{I_s \alpha'}{2} = \frac{4\alpha'^2 T_s}{\lambda' \Delta T}$ , то выражения для  $n$  в развернутом виде будут

$$n = C \left( \frac{4M\alpha T_s}{\rho L \Delta T} \right)^6 e^{-12\alpha'^2 T_s^2 / \lambda' \Delta T k T} e^{-[32\alpha^3 T_s^2 M^2 / L^2 (\Delta T)^2 \rho^2 k T]}.$$

Группируя постоянные, получим

$$n = K_0 \frac{1}{(\Delta T)^6} e^{-K_1 / T \Delta T} e^{-K_2 / T (\Delta T)^2}, \quad (5)$$

Аналогично для линейной скорости роста  $v$ :

$$v = K_0'' P_2 P,$$

где  $P$  — вероятность присоединения к торцу двухмерного зародыша одного атомного ряда (цепочки). В развернутом виде

$$v = K_0'' C' \left( \frac{4M\alpha T_s}{\Delta T \rho L} \right)^2 e^{-4\alpha'^2 T_s / \lambda' \Delta T k T} e^{-A / k T}$$

или

$$v = K_0' \frac{1}{(\Delta T)^2} e^{K_1 / 3 T \Delta T} e^{-A / k T}. \quad (6)$$

Подставляя (5) и (6) в (2) и произведя группировку постоянных величин, получим

$$\ln \frac{1}{Q_\tau} = C_1 \frac{1}{(\Delta T)^{12}} e^{-C_2 / T \Delta T} e^{-C_3 / T} e^{-K_2 / T (\Delta T)^2 \tau^4}, \quad (7)$$

или в форме, удобной для вычислений:

$$\ln \ln \frac{1}{Q_\tau} = \ln C_1 - 12 \ln \Delta T + 4 \ln \tau - \left[ \frac{C_2}{T \Delta T} + \frac{C_3}{T} + \frac{K_2}{T (\Delta T)^2} \right], \quad (8)$$

причем  $C_1 = 2K_0 K_0'^3$ ;  $C_2 = 2K_1$ ;  $C_3 = 3A/k$ .

Уравнение (7) должно подчиняться граничным условиям, а именно при  $\Delta T = 0$ , когда  $T = T_s$ ,  $Q_\tau = 1$ ; при  $\tau = \infty$   $Q_\tau = 0$ , и, наконец, при  $\Delta T = 0$  опять  $Q_\tau = 1$ .

Непосредственная подстановка предельных значений независимых переменных или прямо выполняет граничные условия, или приводит к неопределенностям, раскрытие которых дает необходимые значения для  $Q_\tau$ . Из числа констант, входящих в уравнение (7),  $K_1$  и  $K_2$  для случая кристаллизации из жидкого состояния могут быть выражены следующим образом:

$$C_2 = 2K_1 = \frac{24\alpha'^2 T_s}{k \lambda'}, \quad K_2 = \frac{32\alpha^3 M^2 T_s^2}{L^2 \rho^2 k}, \quad (9)$$

где  $\alpha'$  — энергия поверхностного натяжения, отнесенная к единице длины (для периметра двухмерного зародыша);  $\alpha$  — энергия поверхностного натяжения на грани трехмерного зародыша. При этом  $\alpha$  и  $\alpha'$  связаны соотношением

$$\alpha' = \alpha d_0 n, \quad (10)$$

где  $d_0$  — диаметр атома;  $n = 1, 2, 3$  — число атомных слоев по толщине образующегося зародыша;  $T_s$  — критическая температура;  $L$  — теплот



тавления, отнесенная к 1 г-мол;  $\lambda'$  — теплота плавления, рассчитанная на объем двухмерного зародыша площадью в 1 см<sup>2</sup> и толщиной в один молекулярный слой;  $M$  — молекулярный вес;  $\rho$  — плотность;  $k$  — постоянная Больцмана.

В случае аллотропического превращения теплоты плавления  $L$  и  $\lambda'$  меняются на теплоты превращения и соответственно меняется величина поверхностной и периферийной энергии  $\alpha$  и  $\alpha'$ . В случае же распада феррита, когда изменяются составы фаз, для определения показателя споненты в формуле вероятности образования трехмерного зародыша можно воспользоваться следующим выражением для практической величины зародыша при кристаллизации из пересыщенного раствора, приведенным в (1):  $r_k = 2M\alpha / RT \ln \frac{C}{C_\infty} \rho$ .

Тогда получим:

для трехмерного зародыша кубической формы

$$\frac{\Delta\Phi}{kT} = \frac{32M^2\alpha^3N}{R^3T^3 \left( \ln \frac{C}{C_\infty} \right)^2 \rho^3};$$

для трехмерного зародыша шаровой формы

$$\frac{\Delta\Phi}{kT} = \frac{16\pi M^2\alpha^3N}{3\rho^2R^3T^3 \left( \ln \frac{C}{C_\infty} \right)^2},$$

где  $C$  — концентрация  $C$  на границе с выделяющейся карбидной фазой радиуса  $r$ ;  $C_\infty$  — равновесная концентрация на границе с образующейся карбидной фазой бесконечно большого размера.

Путем несложных преобразований эти выражения приводятся к виду для трехмерной формы

$$\frac{\Delta\Phi_k}{kT} = \frac{K_2}{T(\Delta T)^2};$$

для двухмерной формы

$$\frac{\Delta\Phi'_k}{kT} = \frac{K_1}{T\Delta T}.$$

Следовательно, общее уравнение кристаллизации сохраняет свое значение для трех рассмотренных случаев.

Для непосредственного определения четырех констант  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и  $K_2$  уравнения (8) недостаточно соотношений (9) и (10) (причем условно принимаем, что  $\alpha$  и  $\alpha'$  не зависят от переохлаждения).

Для определения постоянных можно использовать кривые изотермического распада аустенита, полученные экспериментально. Взяв из этих кривых значения продолжительности распада  $\tau$  для четырех температур и определенного процента распада и решая совместно 4 уравнения (8) и (9), можно найти все постоянные величины.

Был сделан примерный расчет для эвтектоидной стали. Данные об изотермическом распаде аустенита были взяты по С-образной кривой для эвтектоидной стали, приведенной к работе (2). Для определения постоянных взяты значения времени  $\tau$  при температурах 640; 600; 465 и 425° (табл. 1, стр. 100). Кроме того, были использованы следующие значения:  $M = 16$  кал/г (5);  $\lambda' = L\rho d_0 / M = 320 \cdot 10^{-8}$  кал/см<sup>2</sup>;  $\rho = 7,86$  г/см<sup>3</sup>;  $d_0 = 2,55 \cdot 10^{-8}$  см (7);  $T_s = 996^\circ$ . Определение постоянных дало:  $C_1 = 114,72$ ;  $C_3 = 3,7 \cdot 10^4$ ;  $C_2 = 2,4 \cdot 10^6$ ;  $K_2 = 3,78 \cdot 10^7$ , откуда  $\alpha = 16,6$  эрг/см<sup>2</sup>;  $\alpha' = 13,6 \cdot 10^{-7}$  эрг/см.

Если положить  $A/kT = U/RT$ , где  $U$  — энергия активации, то выражение (6) примет вид, использованный многими авторами (<sup>3, 4</sup>), при этом  $U = 24\,400$  кал/моль. Р. М. Энтин (<sup>4</sup>) для эвтектидной стали рассчитал  $\alpha \approx 10$  эрг/см<sup>2</sup> и  $U \approx 5000$  кал/моль. И. Чадек (<sup>8</sup>) для стали с 0,40% С и 0,54—1,59% W нашел  $U = 33\,600$  кал/моль. Число атомных слоев по толщине образующегося двухмерного зародыша оказалось равным  $\sim 3$ .

Если процесс не является изотермическим, а задается законом охлаждения  $T = f(\tau)$ , то необходимо вместо (7) интегрировать исходное дифференциальное уравнение по кривой охлаждения. Однако даже в самых простейших случаях это интегрирование не может быть выполнено. Поэтому для любого закона охлаждения предлагается следующий приближенный способ определения кинетики процесса кристаллизации. Кривая непрерывного охлаждения заменяется ступенчатой. Считается, что на каж-

Таблица 1

Режим охлаждения	$v_{\text{охл.}}$ °/мин (820—585°)	$Ar_1$ , °С, рас- счит.		Сталь С 0,67%, Мп 0,79%, Ti 0,26%	
		$Ar_{1\text{нач}}$	$Ar_{1\text{кон}}$	$v_{\text{охл.}}$ °/мин (820—565°)	$Ar_{1\text{кон}}$ опытн., °С
С печью . . . . .	10	655	640	10	645
В асбестовом чехле	185	625	585	155	575
На воздухе . . . .	350	620	560	310	560
Сжатым воздухом	1200	580	350*	—	—
То же . . . . .	3500	340	340**	3000	330***

\* Превращение останавливается на  $V_{\tau} \approx 38\%$ .

\*\* Превращение останавливается на  $V_{\tau} \approx 0,25\%$ .

\*\*\* Превращение останавливается, так как найдены  $M_H = 240^\circ$ ;  $M_K = 45^\circ$ .

после чего следует переход на следующую изотерму и т. д.

Для сопоставления с опытными данными была определена кинетика распада аустенита эвтектидной стали при 5 скоростях охлаждения. За начало распада был принят распад аустенита 0,3—0,5%, за конец распада  $> 99,5\%$ . Кривые охлаждения взяты для дилатометрических образцов размером  $5 \times 5 \times 65$ , охлаждаемых в различных средах (данные Центральной лаборатории Кузнецкого металлургического комбината).

Расчет дал результаты, приведенные в табл. 1. Предполагалось, что расчет по константам уравнения изотермического распада даст лишь весьма приблизительные значения  $Ar_1$ , может быть только по порядку величин отвечающие опытным данным. Полученные сравнительно небольшие расхождения превзошли наши ожидания и вполне объяснимы.

Сибирский металлургический институт  
г. Сталинск, Кемеровск. обл.

Поступило  
14 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, гл. VI, 1949. <sup>2</sup> И. Л. Миркин, Сборн. тр. Московского инст. стали им. Сталина, сборн. XVIII, 5 (1941). <sup>3</sup> В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, 7, 1949. <sup>4</sup> Р. И. Энтин, О природе влияния легирующих элементов на кинетику распада переохлажденного аустенита. Термическая обработка металлов, Материалы конференции, 1952. <sup>5</sup> М. М. Кантор, Методы изучения превращений в стали, гл. IV, 1950. <sup>6</sup> А. А. Шмыков, Справочник термиста, гл. II, 1952. <sup>7</sup> Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, гл. II, 1949. <sup>8</sup> И. Чадек, Исследование изотермического превращения легированного аустенита. Автореферат кандидатской диссертации, Московск. инст. стали им. Сталина, 1955.

Д. П. ЗОСИМОВИЧ и Н. Е. НЕЧАЕВА

# ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И ВОДОРОДА ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КАТОДАХ ИЗ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 II 1956)

Предыдущими исследованиями одного из авторов было показано, что при электролитическом разряде ионов металла на катоде из более электроположительного металла происходит образование поверхностного сплава между выделяемым металлом и катодом <sup>(1-4)</sup>.

Образование сплавов может происходить при значительно более высоких положительных потенциалах, чем равновесный потенциал для более электроотрицательного компонента, входящего в сплав. Такой процесс протекает в результате изменения свободной энергии при образовании поверхностных сплавов. Величина наблюдаемой при этом деполяризации при выделении более электроотрицательного компонента и образования сплава будет зависеть от состава поверхностного сплава. При увеличении концентрации металла в сплаве величина деполяризации будет уменьшаться.

Выделением цинка и водорода на различных металлах занимались Тейнтон <sup>(5)</sup>, Рентген и Хакремер <sup>(6)</sup>, определявшие «критические» плотности тока (плотность тока, соответствующая скачку потенциала на поляризационной кривой) на ряде металлов по скачку потенциала при катодной поляризации металла в кислом электролите. Было показано, что с увеличением кислотности электролита критическая плотность тока увеличивается. А. Г. Печерская и В. В. Стендер <sup>(7)</sup> исследовали этот же ряд металлов в кислых электролитах при более совершенных условиях и получили меньшие значения величин критических плотностей тока.

Проведенные исследования совместного разряда ионов цинка и водорода в кислых электролитах на катодах из никеля и кобальта показали, что процесс образования поверхностных сплавов протекает сложно. Поляризационные кривые были сняты в электролитах, содержащих различные количества серной кислоты (от 0,1 до 2 н) при постоянном содержании цинка, равном 1,85 н. Катоды в виде цилиндров диаметром 1 мм и высотой 10 мм помещались в центре платинового цилиндрического анода диаметром 60 мм и высотой 10 мм.

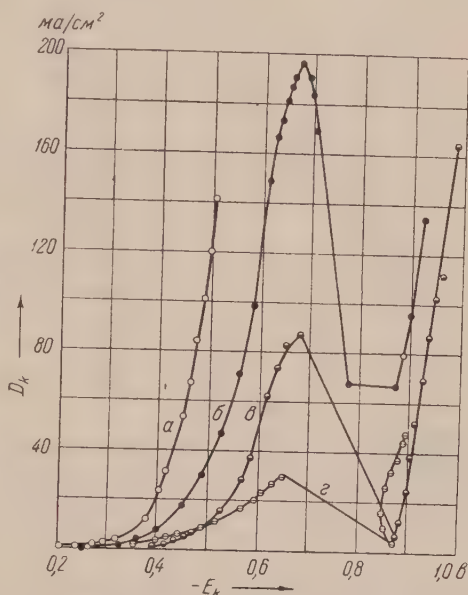


Рис. 1. Поляризационные кривые для выделения цинка и водорода на катоде из никеля; электролиты: а — 2 н  $H_2SO_4$ ; б — 1,85 н  $ZnSO_4$ , 2 н  $H_2SO_4$ ; в — 1,85 н  $ZnSO_4$ , 1 н  $H_2SO_4$ ; г — 1,85 н  $ZnSO_4$ , 0,1 н  $H_2SO_4$ ; д — катод из цинка, электролит 1,85 н  $ZnSO_4$ , 2 н  $H_2SO_4$ .



Снятие поляризационных кривых производилось при постоянном увеличении поляризации катода. Снималась своего рода полярограмма с измерением потенциала катода при помощи каломельного электрода. Увеличение поляризации производилось при помощи круглого мостика с точным отсчетом подаваемого напряжения. Значение величины тока для каждого измерения потенциала определялось микроамперметром.

Полученные результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что чем больше кислотность электролита при постоянном содержании цинка, тем выше поднимается первая восходящая ветвь кривой. Наибольшая величина максимума  $200 \text{ ма/см}^2$  наблюдается для  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ . По мере уменьшения концентрации кислоты до  $0,1 \text{ н}$  величина максимума уменьшается до

$30,5 \text{ ма/см}^2$ . Максимум для всех концентраций кислоты находится при одной величине потенциала равной  $-0,67 \text{ мв}$ .

Дальнейшее увеличение поляризации после максимума приводит к изменению процесса на катоде. После максимума происходит резкое уменьшение силы тока примерно при потенциале  $-0,86$  наблюдается вторичный подъем силы тока, соответствующий выделению цинка.

Как видно из рис. 1, а, выделение только водорода на никелевом электроде происходит при более высоких положительных значениях потенциала, чем совместный разряд для выделения цинка и водорода. Первый подъем на кривой б соответствует выделению больших количеств водорода и малых количеств цинка.

По мере увеличения поляризации концентрация цинка на поверхности катода постепенно уве-

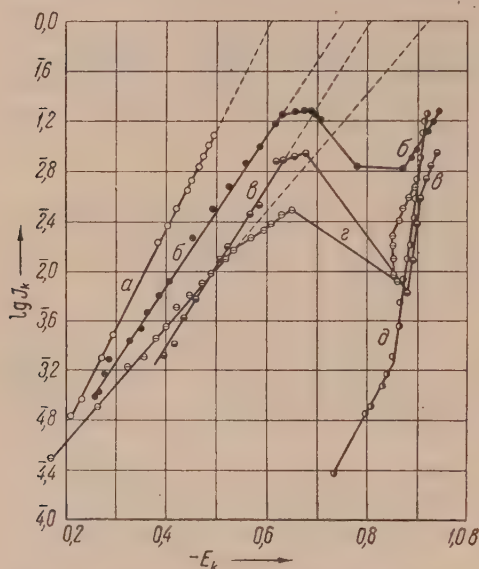


Рис. 2. Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах; катод из никеля; электролиты: а —  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ; б —  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ; в —  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $1 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ; г —  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $0,1 \text{ н H}_2\text{SO}_4$

личивается и начинают создаваться условия, затрудняющие выделение водорода по сравнению с выделением только одного водорода на никелевом катоде. При достижении максимума на кривой поверхность никелевого катода представляет поверхностный сплав такого состава, на котором перенапряжение водорода резко возрастает. Дальнейшее увеличение поляризации приводит к увеличению концентрации цинка в поверхностном сплаве электрода, резкому уменьшению силы тока и уменьшению выделения водорода. Скорость этого процесса резко уменьшается. Увеличение поляризации до  $0,7-0,9$  приводит в конечном результате к покрытию всей поверхности катода цинком, на котором уже и происходит дальнейшее выделение цинка. Выделению цинка соответствует второй подъем на поляризационной кривой.

На рис. 2 полученные результаты представлены в полулогарифмических координатах. Мы видим, что первый подъем на кривой б рис. 1 в полулогарифмических координатах представляет прямую линию в широком диапазоне плотностей тока (рис. 2, б). Отклонение от прямолинейного участка начинается при несколько более высоких положительных потенциалах, чем это соответствует максимуму на кривых (рис. 1).

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Тафеля  $\Delta\epsilon = a + b \lg i$ . При экстраполяции плотности тока до  $1 \text{ а/см}^2$  ( $\lg i =$



коэффициент  $a$  для выделения водорода на никелевом электроде равен  $0,61$  ( $= 0,125$ ), при введении цинка  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$  в  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ , значение  $a$  увеличивается до  $0,75$  ( $b = 0,16$ ), в  $1 \text{ н H}_2\text{SO}_4$  и  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$   $a = 0,8$  ( $= 0,16$ ), а в  $0,1 \text{ н H}_2\text{SO}_4$  и  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$  значение  $a$  увеличивается до  $0,93$  ( $b = 0,22$ ). Поляризационная кривая для электролитического выделения цинка из кислого электролита, содержащего  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$  и  $2 \text{ н ZnSO}_4$ , в полулогарифмических координатах также представляет прямую линию в широком диапазоне плотностей тока с  $a = 0,99$  ( $b = 0,035$ ) (рис. 2,  $\epsilon$ ).

Поляризационные кривые, снятые для выделения цинка и водорода  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$  и  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$  на электродах из кобальта, свидетельствуют о том, что образование поверхностного сплава на кобальте протекает несколько иначе, чем на никеле (рис. 3).

Поляризационная кривая для выделения водорода на кобальте представляет в полулогарифмических координатах прямую линию с коэффициентом  $a = 0,51$  ( $= 0,125$ ) (рис. 4). Совместное выделение водорода и цинка на

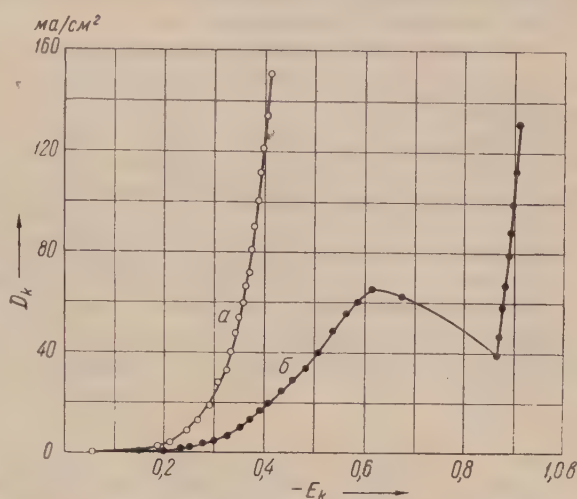


Рис. 3. Поляризационные кривые для выделения цинка и водорода на катоде из кобальта; электролиты:  $a$  —  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ;  $b$  —  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$

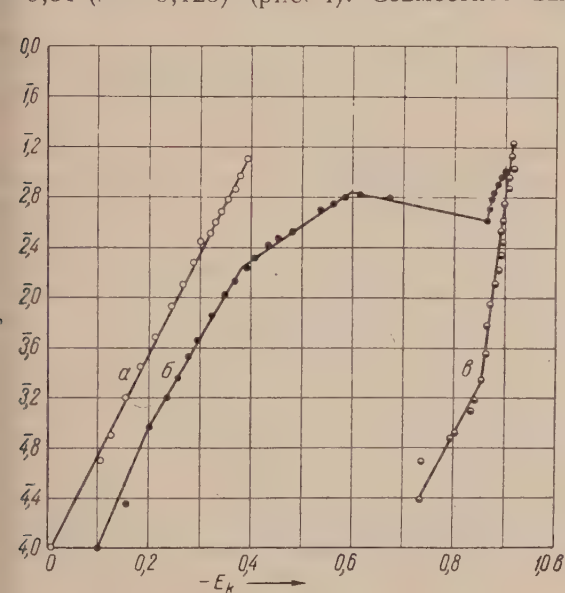


Рис. 4. Поляризационные кривые в полулогарифмических координатах; катод из кобальта; электролиты:  $a$  —  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ;  $b$  —  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ ;  $c$  — катод из цинка; электролит  $1,85 \text{ н ZnSO}_4$ ,  $2 \text{ н H}_2\text{SO}_4$

кобальте в полулогарифмических координатах представляет кривую с четырьмя изломами (рис. 4,  $b$ ). Первый незначительный излом на кривой происходит при  $-0,2 \text{ в}$ , второй  $-0,4 \text{ в}$  и третий при  $-0,6 \text{ в}$ , максимум на поляризационной кривой наблюдается при  $-0,7 \text{ в}$ , четвертый излом соответствует выделению цинка.

Изменение поверхности кобальтового электрода при выделении на нем цинка происходит при значительно больших значениях положительных потенциалов, чем при выделении цинка на электродах из никеля. Необходимо также отметить, что максимум на поляризацион-

ной кривой наблюдается при относительно малой силе тока  $65 \text{ ма/см}^2$ , по сравнению с максимумом для этого процесса на электроде из никеля (рис. 3).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что свойства поверхности катода при совместном разряде ионов цинка и водорода с увеличением поляризации постепенно изменяются в результате разряда ионов цинка и образования поверхностного сплава, в котором концентрация цинка постепенно увеличивается.

В конечном результате вся поверхность катода оказывается покрытой цинком, на котором при увеличении величины поляризации и происходит дальнейшая его электрокристаллизация.

Таким образом, при совместном разряде ионов цинка и водорода на катодах из никеля и кобальта основным фактором, определяющим протекающий процесс при равномерном изменении потенциала катода, является постепенное изменение состояния поверхности катода в результате выделения цинка, которое определяет скорость одного процесса — выделения водорода и вызывает появление второго процесса — выделения цинка.

Физико-химические свойства образующихся поверхностных сплавов и величина перенапряжения водорода на них определяют характер поляризационной кривой и величину максимума на ней.

Поступило  
I XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Плотников, Д. Зосимович, ЖОХ, **13**, 327 (1938). <sup>2</sup> В. А. Плотников, Д. П. Зосимович, ДАН, **20**, 31 (1938). <sup>3</sup> Д. Зосимович, А. Брейзен, Зап. Инст. химии АН УССР, **3**, 2, 237 (1936). <sup>4</sup> Д. П. Зосимович, Тр. 2 Всесоюз. конференции по теор. и прикл. электрохим. АН УССР, Киев, 89 (1948). <sup>5</sup> U. S. Tainton, Trans. Am. Electrochem. Soc., **41**, 381 (1923). <sup>6</sup> P. Röntgen, R. Buchkremer, Metall u. Erz., **29**, 446 (1932). <sup>7</sup> А. Г. Печерская В. В. Стедлер, ЖПХ, **24**, 856 (1950).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

академик АН АзербССР М. Ф. НАГИЕВ, З. Г. ПЕТРОВА и А. И. СУЛТАНОВА

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОГО РАСПАДА  
ПРОПИЛ- И БУТИЛНИТРИТОВ**

Кинетическое исследование реакций распада пропилнитрита и бутилнитрита представляет большой интерес, так как кинетика гомогенных мономолекулярных реакций мало изучена.

В основе синтеза исходных алкилнитритов лежит реакция взаимодействия между соответствующим спиртом и азотистой кислотой, которая осуществляется в процессе синтеза действием серной кислоты на азотистокислый натрий.

Изучение реакции распада алкилнитритов проводилось в замкнутой системе с постоянным объемом. Реактор, изготовленный из молибденового стекла, был окружен стеклянной рубашкой, через которую с большой скоростью прокачивалось масло, нагретое до требуемой температуры реакции. В реактору был припаян колокол, в который на шлифованном конусе вставлялась воронка с мембраной, воспринимающей давление из реакционного сосуда. Кроме того, реактор имел отвод, на который одевалась маленькая пробочка с исследуемым продуктом. Перед проведением опыта во всей системе создавался вакуум, затем колокол отсоединялся от всей системы и во все время проведения опыта в нем сохранялось первоначальное давление.

Давление, возникавшее в реакторе вследствие происходящей реакции действовало на мембрану, находящуюся в колоколе, и вызывало ее деформацию. На одну сторону мембраны действовало давление из реакционного сосуда, а с другой стороны ее поддерживался вакуум, который равнялся вакууму, имевшемуся в реакционном сосуде до введения в него продукта. Мембраной служила пластинка из термообработанной бериллиевой бронзы толщиной 0,09 мм и диаметром 40 мм. Для регистрации давления использовалась осциллографическая установка, которая записывала показания датчика, связанного с мембраной. В качестве датчика применялись проволочные тензометры сопротивления. Тензометры изготовлялись из константановой проволоки диаметром 0,03 мм, имели сопротивление порядка 200 ом и длину решетки 20 мм. Измерение проводилось по схеме моста Уитстона. Все тензометры находились в зоне с постоянной температурой, а потому деформации пластинок и температурные изменения удельного сопротивления проволочек тензометров были совершенно одинаковы. Таким путем удалось избежать влияния температуры на показания датчика.

При действии давления на мембрану менялись сопротивления тензометров, наклеенных на нее.

Перед каждым опытом проводилась градуировка датчика. Для этого во всей системе создавался вакуум, давление с двух сторон мембраны было одинаковым. Затем впуском воздуха давление в реакционном сосуде повышалось, в то время как в колоколе оно оставалось неизменным. Это давление измерялось при помощи ртутного манометра и одновременно записывалось на осциллограмме. Каждому давлению, действующему на мембрану, на осциллограмме соответствовал отрезок между записью для начального давления и для данного давления. На основании полученных результатов

строились градуировочные кривые — зависимость между давлением и склонением записи на осциллограмме.

При проведении опытов лентопротяжный механизм осциллографа включался до введения сырья в реактор. На осциллограмме получалась отметка, соответствующая началу реакции. Затем в реакционный сосуд вводилось сырье и запись показаний датчика продолжалась необходимое для реакции время.

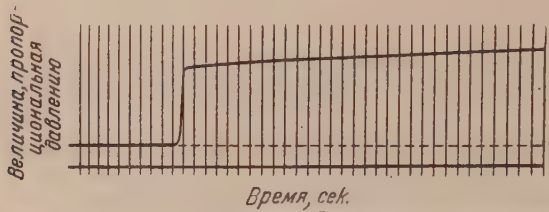


Рис. 1. Осциллограмма опыта по распаду пропилнитрита при температуре 227,2°

температуре 227,2°, которая позволяет определить давление в реакционном сосуде и, следовательно, степень превращения в любой момент времени. Таким образом, по осциллограмме можно определить для множества различных степеней превращения время реакции, соответствующее каждой из них.

Установление порядка реакции проводилось путем определения константы скорости реакции для 10—15 различных степеней превращения для каждой исследованной температуры. Расчет константы скорости  $k$  по уравнению мономолекулярной реакции показал постоянство величины  $k$  при каждой из исследованных температур, так как отклонения от осредненной величины очень незначительны. При всех исследованных температурах отклонения были величинами того же порядка, какие приведены в табл. 1 для константы скорости распада пропилнитрита при температуре 227,2°.

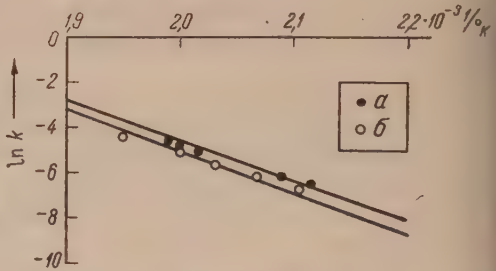


Рис. 2. Температурные зависимости констант  $k$  скорости распада пропилнитрита (а) и бутилнитрита (б)

Таблица 1

Результаты опытов и установление кинетического порядка реакции  $C_3H_7ONO \rightarrow NO + \frac{1}{2} C_2H_5CHO + \frac{1}{2} C_3H_7OH$

Время реакции, сек.	Степень превращения, F	Константа скорости реакции K, сек <sup>-1</sup>	Отклон. K от ее осреднен. знач.	Время реакции, сек.	Степень превращения, E	Константа скорости реакции K, сек <sup>-1</sup>	Отклон. K от ее осреднен. знач.
15	11,2	0,00793	+0,88	180	76,4	0,00796	+0,50
30	21,2	0,00792	+1,00	210	81,6	0,00801	—0,12
45	30,4	0,00804	—0,50	240	82,2	0,00796	+0,50
60	38,0	0,00795	+0,63	270	88,4	0,00795	+0,63
90	51,2	0,00797	—0,38	290	90,0	0,00790	+1,24
120	61,6	0,00798	—0,25	425	96,8	0,00807	—0,87
150	70,0	0,00800	0,00				
Среднее . . .						0,00800	

Подсчитанные для каждой температуры осредненные константы скорости реакции распада пропилнитрита и бутилнитрита представлены в табл. 2



изученные данные позволяют найти температурную зависимость константы скорости реакции.

Т а б л и ц а 2

Константы скорости реакций распада алкилнитритов

Алкилнитрит	Т-ра в °С	К, сек <sup>-1</sup>	Алкилнитрит	Т-ра в °С	К, сек <sup>-1</sup>
Пропилнитрит	200,0	0,00151	Бутилнитрит	202,5	0,00120
	205,7	0,00228		211,5	0,00215
	223,0	0,00613		220,5	0,00365
	227,2	0,00800		226,7	0,00613
	229,75	0,01050		239,25	0,01200

На рис. 2 представлены температурные зависимости констант скорости распада пропилнитрита и бутилнитрита; пользуясь этими зависимостями, определяем энергию активации, которая в случае пропилнитрита равна 700 кал/моль, а в случае бутилнитрита 26200 кал/моль.

Наши экспериментальные исследования, проведенные с большой тщательностью и в широком диапазоне температур, показали, что температурные зависимости констант скоростей распада изученных алкилнитритов имеют вид:

для пропилнитрита

$$k = 1,6 \cdot 10^{13} e^{-34700/RT} \text{ сек}^{-1};$$

для бутилнитрита

$$k = 4,53 \cdot 10^{13} e^{-36200/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Полученные при исследовании данные, в частности предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса, оказались величинами, укладывающимися в пределах, характерных для мономолекулярной реакции.

Поступило  
29 XI 1955

А. С. НОВИКОВ и Ф. С. ТОЛСТУХИНА

## ВЯЗКОСТЬ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 21 II 1956)

Исследование вязкости в зависимости от молекулярного веса проведено на двух образцах бутадиен-стирольного полимера: СКС-30 и СКС-30А, полученных при температурах полимеризации, соответственно,  $+50^\circ$  и  $+5^\circ$ .

Вязкость полимеров и их фракций в твердой фазе измерялась на сдвиговом пластометре типа Толстого <sup>(1)</sup>. На рис. 1 представлена типичная кривая деформация — время, полученная на этом приборе. Из линейного участка кривой вязкость вычислялась по формуле

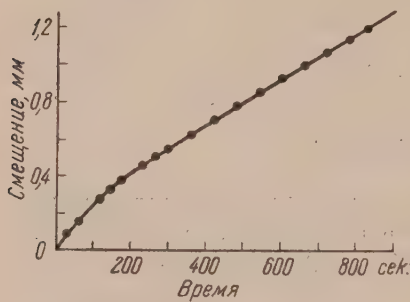


Рис. 1. Зависимость деформации сдвига от времени для бутадиен-стирольного каучука

$$\eta = \frac{\sigma h}{ds/dt},$$

где  $\eta$  — вязкость в пуазах;  $\sigma$  — напряжение сдвига в  $\text{дин/см}^2$ , сохраняемое постоянным во время опыта;  $h$  — толщина образца в см;  $s$  — величина смещения в см;  $t$  — время в сек.

Измерение вязкости производилось при температуре  $82^\circ$  в области напряжений, где сохраняется ньютоновский характер течения.

Полимеры были разделены на фракции\*. Для растворимых фракций были определены молекулярный вес, характеристическая вязкость в растворе бензола, константа  $K'$  и истинная вязкость в твердой фазе (см. табл. 1).

На рис. 2 дана зависимость вязкости в твердой фазе для фракций обоих полимеров от величины молекулярного веса. На рис. 3 показана зависимость  $\lg \eta$  от  $\lg M$  для СКС-30, СКС-30А\*\* и для сопоставления представлены данные для полиизобутилена, полученные Фоксом и Флори <sup>(2)</sup>.

\* Фракционирование полимеров производилось из бензольных растворов концентрации 1,6% метиловым спиртом при постепенном охлаждении раствора. СКС-30А был разделен на 7 фракций, из которых I фракция после выделения была нерастворимой. СКС-30 разделен на 8 фракций, из которых I и II после выделения нерастворимы. Во фракции вводилось 2 вес. части фенил- $\beta$ -нафтиламина на 100 вес. частей каучука. Молекулярный вес для фракции СКС-30А рассчитывался из вискозиметрических данных по формуле  $[\eta] = 3,45 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$ , а для фракций СКС-30 определялся методом осмометрии. Определение  $K'$  производилось из соотношения Хаггинса  $\eta_{\text{уд}} = [\eta] + K'[\eta]^2 c$ . Увеличение константы  $K'$  указывает на повышение разветвленности молекулярных цепей.

\*\* Неизменность молекулярной структуры фракций в процессе опыта контролировалась по растворимости и величине характеристической вязкости.

Таблица 1

Основные молекулярные характеристики фракций бутадиен-стирольных каучуков

фракции	СКС-30 А				СКС-30			
	молекулярный вес фракции	$K'$	$[\eta]$	вязкость фракции в пузах	молекулярный вес фракции	$K'$	$[\eta]$	вязкость фракции в пузах
I	Нерастворима, гель-фракция				Нерастворима, гель-фракция			
II	775000	0,845	5,24	$1,851 \cdot 10^{11}$	—	—	—	—
III	515000	0,725	3,92	$1,173 \cdot 10^{11}$	>1000000	2,38	3,2	—
IV	377000	0,589	3,14	$7,663 \cdot 10^{10}$	901 000	1,80	2,6	$1,866 \cdot 10^{10}$
V	199500	0,535	2,00	$5,06 \cdot 10^9$	257 000	0,92	1,92	—
VI	75200	—	1,00	$1,26 \cdot 10^7$	180 300	0,70	1,76	$9,11 \cdot 10^7$
II	40100	—	0,64	$2,84 \cdot 10^5$	97 400	—	1,12	$7,50 \cdot 10^8$
II	—	—	—	—	48 000	—	0,60	$2,33 \cdot 10^5$

Фракции каучука СКС-30 характеризуются большей разветвленностью, чем СКС-30 А, особенно в области высоких значений молекулярных весов. Вязкость СКС-30 в твердой фазе и в растворе несколько ниже, чем для СКС-30А. При уменьшении молекулярного веса различие в вязкости для обоих полимеров сглаживается, что согласуется с одновременным выравниванием показателя  $K'$ , характеризующего разветвленность цепей. Таким образом,

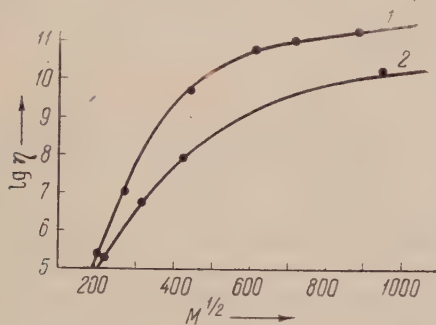


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость вязкости фракций в твердой фазе от молекулярного веса. 1 — СКС-30 А; 2 — СКС-30

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от  $\lg M$ ; 1 — СКС-30 А; 2 — СКС-30; 3 — полиизобутилен по данным Фокса и Флори, полученным при 217°

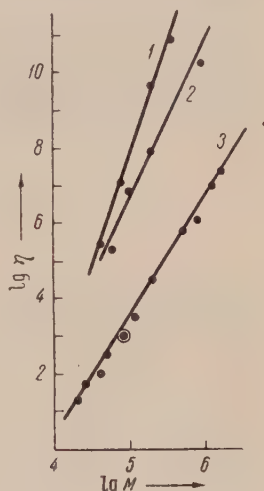


Рис. 3

как в растворе, так и в твердой фазе наблюдается снижение вязкости с увеличением степени разветвленности, что обусловлено, вероятно, большей плотностью упаковки для разветвленных полимерных цепей.

Из представленных на рис. 3 данных следует, что в широком диапазоне молекулярных весов сохраняется линейная зависимость между  $\lg \eta$  и  $\lg M$  как для бутадиен-стирольных полимеров, так и для полиизобутилена, что позволяет получить следующие соотношения:

$$\text{для СКС-30 } \lg \eta = 4 \lg M - 13,2$$

$$\text{для СКС-30А } \lg \eta = 6,94 \lg M - 26,7$$

$$\text{для полиизобутилена } \lg \eta = 3,17 \lg M - 12,37^*.$$

Изменение вязкости в зависимости от молекулярного веса для исследованных бутадиен-стирольных полимеров аналогично таковому для полиизо-

\* Вязкость полиизобутилена определялась при 217° (2).

бутилена и полистирола <sup>(2)</sup>. Первоначально наблюдается резкое возрастание вязкости с увеличением молекулярного веса, а затем, начиная со значения молекулярного веса 300 000—400 000, скорость повышения вязкости значительно меньше. Вероятно, в изученных пределах молекулярных весов характер этой зависимости является общим для всех полимеров.

Ранее была установлена аналогичная зависимость механических свойств вулканизатов от молекулярного веса бутадиен-стирольного каучука <sup>(3)</sup>. Характерно, что предельное значение молекулярного веса, с которого начинается малое изменение изучаемого свойства, совпадает для вулканизатов и сырых каучуков. Такой характер изменения свойств полимеров с ростом молекулярного веса, вероятно, следует объяснить спутыванием молекулярных цепей с образованием узлов и петель, которые при действии внешнего напряжения по механическому проявлению сходны с химическими узлами.

Наличие разветвленности у полимеров снижает абсолютное значение вязкости как в твердой фазе, так и в растворе, но не изменяет общего характера вязкости в зависимости от молекулярного веса.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
6 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. М. Толстой, Колл. журн., 10, 133 (1948). <sup>2</sup> Т. Г. Фох, Р. I. Флогу, J. Am. Chem. Soc., 70, 2384 (1948). <sup>3</sup> А. С. Новиков, М. Б. Хайкина, Т. В. Дорохина, Колл. журн., 15, I, 51 (1953).

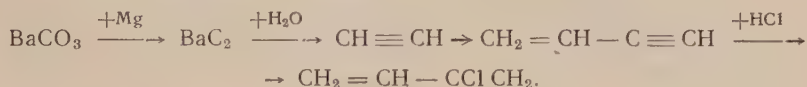


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ПРАВЕДНИКОВ и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  $\omega$ -ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА  
МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

Ранее <sup>(1)</sup>, исходя из данных о кинетике полимеризации хлоропрена в присутствии  $\omega$ -полимера, нами было высказано предположение о том, что иницирование при  $\omega$ -полимеризации связано с возникновением в полимере локальных напряжений энтропийного характера, приводящих к разрыву полимерных молекул и, следовательно, к образованию свободных радикалов. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке предположения о протекании в ходе  $\omega$ -полимеризации процессов, приводящих к разрыву С—С-связей полимерных цепей. С этой целью нами был синтезирован изопропен, содержащий радиоактивный изотоп углерода  $C^{14}$ . Синтез был осуществлен по следующей схеме:



$\text{BaC}_2$  готовился нагреванием  $\text{BaCO}_3$  с металлическим  $\text{Mg}$  в токе аргона при  $700^\circ$  <sup>(2)</sup>; полимеризация и гидрохлорирование ацетилена проводились в присутствии катализаторов, представляющих собой смесь  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  <sup>(3)</sup>.

Из радиоактивного хлоропрена обычным путем <sup>(1)</sup> был приготовлен зачаток  $\omega$ -полимера и исследовано распределение радиоактивности в полимере, полученном полимеризацией нерадиоактивного хлоропрена на этом зачатке. В этом случае, если полимеризация не сопровождается разрывом полимерных молекул и вновь образующийся полимер просто наслаивается на исходный зародыш, радиоактивной должна быть только центральная часть полимера; если же при полимеризации происходят разрывы полимерных молекул по связям С—С, то радиоактивным должен быть весь полимер. Полученные результаты, приведенные в табл. 1, подтверждают второе предположение.

Таким образом, результаты настоящей работы, а также данные, опубликованные ранее <sup>(1)</sup>, позволяют описать процессы, приводящие к образованию полимера при полимеризации хлоропрена, следующей схемой.

При полимеризации, вследствие флуктуаций концентраций полимерных молекул и свободных радикалов, возможно образование «сшитых» участков повышенной, по сравнению со всей остальной системой, концентрации молекул полимера. Такого рода уплотнения будут, очевидно, вести себя как своеобразные осмотические ячейки: молекулы мономера будут свободно диффундировать вглубь уплотнения, полимерные же молекулы, сшитые в единую трехмерную сетку, не смогут выйти из области уплотнения. В результате этого полимерная сетка в таком уплотненном участке будет находиться в напряженном состоянии. Скорость полимеризации внутри уплотнения, благодаря пониженной скорости реакции обрыва, будет выше, чем в остальной части системы, причем вновь образующиеся полимерные молекулы в результате процессов структурирования будут «пришиваться» к полимерной сетке. Все это приведет к непрерывному увеличению относи-

Таблица 1

Полимеризация хлоропрена на радиоактивном зародыше  $\omega$ -полимера, полученном фотополимеризацией хлоропрена; температура 20°. Вес исходного зародыша 0,23 г. Активность исходного зародыша  $416 \times 16$  импульсов за 5 мин. (навеска  $\text{BaCO}_3^*$  выше 20 мг/см<sup>2</sup>\*\*\*). Вес полученного полимера 1,20 г. Фон  $4 \times 16$  импульсов за 5 мин. Площадь фильтра 5,7 см<sup>2</sup>

Место взятия пробы	$\text{BaCO}_3$ , мг/см <sup>2</sup>	Число им- пульсов за 5 мин. $N'$	$N' - N_{\text{фон}}$	$K^{***}$	$KN$
Поверхность полимера . . .	5,45	64	60	1,27	76,2
	6,63	67	63	1,18	74,5
Центральная часть . . . .	10,90	77	73	1,06	55,4
	12,80	77	73	1,04	76,0
Промежуточный участок . .	11,70	76	72	1,05	75,6
	7,75	68	64	1,15	73,5

Примечание. При равномерном распределении исходного зародыша активность полимера должна была бы быть равна  $416 \times 16 \times 0,23 : 1,20 = 79,6 \times 16$  импульсов за 5 мин.

\* Для определения активности навеска полимера окислялась методом мокрого сжигания по Ван-Слейку (4) и образовавшийся  $\text{CO}_2$  поглощался раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

\*\* При навеске  $\text{BaCO}_3$  выше 20 мг/см<sup>2</sup> число импульсов не зависит от навески.

\*\*\*  $K = N_0/N$ , где  $N_0$  — число импульсов при навеске  $\text{BaCO}_3 > 20$  мг/см<sup>2</sup> (5).

гельной концентрации полимера в таких уплотнениях, а следовательно к возрастанию осмотического давления (локальному понижению энтропии

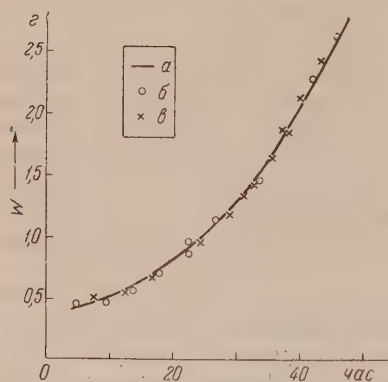


Рис. 1. Полимеризация хлоропрена в присутствии  $\omega$ -полимера хлоропрена на весах Мак-Бена при 20°. а — опыт 1 — зародыш получен фотополимеризацией хлоропрена (1); б — опыт 2 — зародыш получен полимеризацией хлоропрена на металлическом Na; в — опыт 3 — в качестве зародыша использован полимер, полученный в опыте 2

и увеличению степени напряженности полимерной сетки. Напряженность поперечных связей такой сетки будет, очевидно, неодинакова, и поэтому при достаточно высоких концентрациях полимера наиболее напряженные связи будут разрываться, что приведет к увеличению объема уплотненного участка и снижению осмотического давления. Однако до тех пор, пока в системе имеется мономер, равновесное состояние соответствующее набуханию полимера с данной степенью сшитости в мономере не может быть достигнуто, так как протекание полимеризации будет снова повышать осмотическое давление до уровня, соответствующего разрыву наиболее напряженных связей. Разрыв полимерных молекул будет, очевидно, приводить к образованию свободных радикалов, следовательно, и к инициированию полимеризации. Скорость реакции обрыва при достаточно высоких концентрациях полимера и сравнительно низких тем

пературах (5—25°) практически равна нулю, и поэтому изложенная выше схема автоматически приводит к линейной зависимости между скоростью полимеризации и весом  $\omega$ -полимера. Отклонение от этой зависимости, на

юдающееся при температурах выше 35° (1), связано с увеличением скорости реакции обрыва вследствие возрастания подвижности полимерных элекул с температурой\*.

Изложенные выше представления о механизме процессов, протекающих при  $\omega$ -полимеризации хлоропрена, позволяют предположить, что возникновение  $\omega$ -полимера и его рост не будут зависеть от механизма образования зародыша (уплотненной полимерной сетки). Можно ожидать, что образование  $\omega$ -полимера будет происходить и при полимеризации хлоропрена по ионному механизму, так как наличие электроотрицательного заместителя остаточной двойной связи полимерной молекулы делает эту связь достаточно реакционноспособной по отношению к карбаниону. Проведенные нами опыты полностью подтвер-

дили это предположение: при полимеризации хлоропрена на металлическом Na реакция мономера через паровую фазу, температура 20° наряду с  $\mu$ -полимером образуется также  $\omega$ -полимер. Кинетика полимеризации хлоропрена в присутствии полученного таким образом  $\omega$ -полимера подчиняется тем же закономерностям, что и кинетика полимеризации этого мономера в присутствии зародыша, полученного при облучении хлоропрена ультрафиолевым светом (см. рис. 1).

Опыты с радиоактивным хлоропреном, аналогичные описанным выше, показали, что и в этом случае в ходе полимеризации происходят разрывы полимерных молекул по связям C—C (табл. 2).

Таким образом,  $\omega$ -полимер, полученный при полимеризации хлоропрена на металлическом Na идентичен с  $\omega$ -полимером, образующимся при фотопolyмеризации этого мономера.

Приведенные здесь результаты показывают, что при анионной полимеризации хлоропрена, наряду с образованием обычного полимера (по анионному механизму), происходит также образование  $\omega$ -полимера, внутри которого олимеризация протекает по радикальному механизму за счет радикалов, образующихся в результате разрыва полимерных молекул.

Поступило  
28 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Праведников, С. С. Медведев ДАН, 103, № 3, 461 (1955).  
R. D. Kramer, G. B. Kistiakowsky, J. Biol. Chem., 137, 549 (1941).  
Н. И. Смирнов, Синтетические каучуки, Л., 1954, стр. 251, 256. <sup>4</sup> M. Calvin, isotopic carbon, N. Y., 1949, p. 92. <sup>5</sup> M. Calvin, Isotopic carbon, N. Y., 1949, 317.

\* Более подробные термомеханические исследования показали, что температура стеклования  $\omega$ -полимера хлоропрена равна не  $\sim 20^\circ$ , как это указывалась ранее (1), — 28—30°.

Таблица 2

Полимеризация хлоропрена на радиоактивном зародыше  $\omega$ -полимера, полученном полимеризацией хлоропрена на металлическом Na; температура 20°. Вес исходного зародыша 0,23 г. Активность исходного зародыша  $492 \times 16$  импульсов за 5 мин. (навеска  $\text{BaCO}_3$  выше  $20 \text{ мг/см}^2$ ). Вес полученного полимера 0,87 г. Фон  $4 \times 16$  импульсов за 5 мин. Площадь фильтра  $5,7 \text{ см}^2$ .

Место взятия пробы	$\text{BaCO}_3, \text{ мг/см}^2$	Число им-пульсов за 5 мин. $N'$	$N' - N$ (фон)	$K$	$KN$
Поверхность поли- мера	13,3	122	118	1,03	121,0
	14,3	128	124	1,02	126,4
Центральная часть	9,0	120	116	1,09	126,6
	14,7	126	122	1,01	123,1
Промежуточный участок	20,1	126	122	1,00	122,0
	10,4	122	118	1,06	125,0

Примечание. При равномерном распределении исходного зародыша активность полимера должна была быть равна  $492 \times 16 \times 0,23 : 0,87 = 130,1 \times 16$  импульсов за 5 мин.



Г. В. САМСОНОВ и В. П. ЛАТЫШЕВА

## ДИФфуЗИЯ БОРА, УГЛЕРОДА И АЗОТА В ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ IV, V И VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 II 1956)

Исследование диффузии бора и углерода в переходные металлы представляет существенный интерес в связи с возможностью выяснения влияния незаполненных  $d$ -электронных уровней переходных металлов, а также ионизационного потенциала металлоида на диффузионные константы.

Диффузия бора и углерода в переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы почти не изучалась, если не считать работы <sup>(1)</sup>, в которой была установлена величина энергии активации при диффузии углерода в вольфрам, равная  $112000 \pm 3000$  кал/моль, и сообщения <sup>(2)</sup>, в котором указывались энергии активации при диффузии бора в вольфрам и молибден, равные, соответственно, 17200 и 12200 кал/г-атом. Некоторые количественные наблюдения процесса диффузии бора в молибден были получены в <sup>(3)</sup>.

В настоящей работе исследовалась диффузия бора и углерода в Ti, Zr, Nb, Ta, Mo и W, причем в качестве образцов использовались Ti чистотой 99,85%; Zr (иодидный) 99,99%; Nb 99,94%; Ta 99,6% (+0,4% Nb); Mo 99,98% и W 99,9%. Все образцы перед насыщением бором (специально очищенным аморфным с 99,1% B) и углеродом (прокаленной сажей с 99,8% C) отжигались для снятия внутренних напряжений.

Измерение толщин слоев производилось на микрофотографиях с использованием соответствующей статистической обработки результатов.

Для точного установления состава образующихся при диффузии фаз с образцов снималась хрупкая стружка, толщиной меньше толщины слоев, после измельчения в порошок подвергалась химическому и рентгеновскому фазовому анализу.

В результате рентгеновского анализа было получено, что при диффузии образуются слои TiC, ZrC, Ta<sub>2</sub>C, Nb<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, TiB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>B и W<sub>2</sub>B. Эти данные были подтверждены также результатами химических анализов, сопоставленными со средними расчетными соотношениями металлоида в диффузионном слое, определенными, исходя из концентраций C или B на границах областей гомогенности соответствующих фаз.

Измерение средних значений микротвердости слоев показало, что с повышением температуры насыщения микротвердость приближается к табличным значениям микротвердости, установленным в слоях карбидов и боридов.

Полагая, таким образом, что состав диффузионных слоев установлен с достаточной определенностью, мы произвели расчет диффузионных констант по обычному для реактивной диффузии методу, описанному в работе Г. С. Креймера <sup>(4)</sup>.

Для определения температурной зависимости коэффициента реактивной диффузии были рассчитаны значения  $C_1 - C_2$ , входящие в уравнение

$$D(C_1 - C_2) = D_0' e^{-Q/RT},$$



к разности весовых концентраций металлоидов на границах областей монокристаллических карбидных или боридных фаз; величины энергий активации рассчитывались аналитически по общепринятому методу<sup>(4)</sup>.

Полученные при этом уравнения сведены в табл. 1.

Значения энергий активации при диффузии В, С и N в переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы (см. табл. 2) обнаруживают закономерностей, сводящихся к следующему:

1) Энергии активации при диффузии металлоида в переходные металлы одной и той же группы периодической системы возрастают с увеличением атомного номера металлического компонента.

2) Энергии активации закономерно возрастают при переходе от боридов к карбидам и далее к нитридам одних и тех же металлов.

3) При переходе от элементов IV и V групп периодической системы к элементам VI группы энергии активации при диффузии в них С резко возрастает, в то время как при диффузии в них энергия активации возрастает значительно.

Так как радиусы атомов В, С и N равны, соответственно, 0,91; 0,77; 0,71 Å, то следовало ожидать, что энергии активации при диффузии в кристаллические решетки металлов крупных атомов В будут больше, чем при диф-

Таблица 1  
Сводка уравнений диффузии

Образующаяся при диффузии фаза	Энергия активации, кал/моль	Уравнение диффузии
TiC	$17500 \pm 5600$	$D = 2,44 \cdot 10^3 e^{-8750/T}$
ZrC	$17900 \pm 5600$	$D = 4,52 \cdot 10^3 e^{-8950/T}$
Nb <sub>2</sub> C	$18900 \pm 5700$	$D = 3,14 \cdot 10^4 e^{-9450/T}$
Ta <sub>2</sub> C	$19300 \pm 6500$	$D = 1,98 \cdot 10^4 e^{-9560/T}$
Mo <sub>2</sub> C	$33400 \pm 10300$	$D = 2,26 \cdot 10^6 e^{-16700/T}$
W <sub>2</sub> C	$39500 \pm 13400$	$D = 1,82 \cdot 10^6 e^{-19750/T}$
TiB <sub>2</sub>	$9150 \pm 2800$	$D = 2,15 \cdot 10^4 e^{-4570/T}$
NbB <sub>2</sub>	$14130 \pm 4900$	$D = 5,62 \cdot 10^3 e^{-7060/T}$
TaB <sub>2</sub>	$16900 \pm 6100$	$D = 5,92 \cdot 10^3 e^{-8450/T}$
Mo <sub>2</sub> B	$14300 \pm 5400$	$D = 4,74 \cdot 10^3 e^{-7150/T}$
W <sub>2</sub> B	$20400 \pm 6400$	$D = 3,72 \cdot 10^3 e^{-10200/T}$

Таблица 2

Энергия активации (в кал/моль) при диффузии В, С, N в переходные металлы (значения для энергий активации при диффузии азота взяты по <sup>(5)</sup>)

	Ti	Zr	Nb	Ta	Mo	W
В . . . . .	9150	—	14130	16900	14300	20400
С . . . . .	17500	17900	18900	19300	33400	39500
N . . . . .	36300	39200	25400*	39400	—	—

\* Очевидно, заниженное значение.

фузии атомов С и N. Однако экспериментально обнаруживается обратная картина, которая в известном приближении может быть объяснена, исходя из рассмотрения механизма процесса диффузии В, С и N в кристаллические решетки металлов переходной группы. Диффузия в этом случае является реактивной, т. е. сопровождается образованием химических соединений, представляющих фазы с общим электронным коллективом атомов металла и металлоида.

Как было показано ранее <sup>(6)</sup>, способность атомов металлоидов отдавать электроны в общий электронный коллектив с металлом приблизительно пропорциональна их ионизационным потенциалам, которые в случае В, С и N равны, соответственно, 8,4; 11,21; 14,47 эв. Таким образом, организация электронного коллектива в случае боридов одного и того же металла

$d$ -должна происходить легче, чем в случае его карбидов или нитридов. При переходе же от одного металла к другому при одном и том же металлоиде вероятность пребывания  $p$ -электронов металлоида в положении незаполненных  $d$ -электронных подуровней атомов переходных металлов возрастает приблизительно пропорционально числу электронов, находящихся на  $d$ -электронном подуровне, и главному квантовому числу этого уровня (т. е. пропорционально  $1/Nn$ ).

Из сопоставления значения  $1/Nn$  с данными по энергиям активации, например при диффузии С в переходные металлы (см. рис. 1), видно, что эта зависимость качественно довольно хорошо соблюдается, а количественно имеет место довольно резкий изгиб кривой  $Q - 1/Nn$  при переходе от II и V к VI группе. Приблизительное такое же соотношение наблюдается для боридов и, вероятно, имело бы место для нитридов, имея в виду, что для

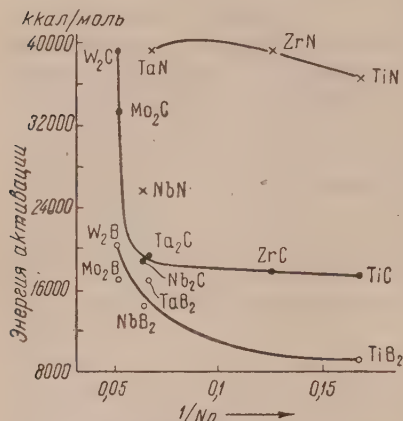


Рис. 1. Зависимость теплоты активации от рассеивающей (акцептирующей) способности металлических атомов

непрочных нитридов W и Mo энергии активации при диффузии азота в W и Mo должны быть весьма велики.

Резкое увеличение теплоты активации при диффузии С в металлы VI группы, особенно W, может быть объяснено на основании теории Паулинга (7), согласно которой появление на  $d$ -электронном подуровне 5,6 и т. д. электронов изменяет электронную конфигурацию коллектива таким образом, что присоединение каждого следующего электрона вызывает менее значительные энергетические изменения  $d$ -электронного подуровня, чем присоединение электронов с 1 до 5, т. е. в организации электронного коллектива принимает участие только определенная часть электронов, тогда как остальные находятся в более глубоких состояниях на так называемых атомных орбитах.

Энергия образования общего электронного коллектива атомов металлов и металлоида определяется соотношением между энергией, выделяющейся при заполнении электронами металлоида вакантных  $d$ -подуровней переходного металла, и энергией ионизации атома металлоида.

В случае W и Mo, имеющих высокие  $d$ -подуровни, переход электронов металлоида на эти уровни сопровождается даже не выделением, а поглощением тепла, в то время как в случае Ti, Zr, Nb, Ta происходит заполнение низких  $d$ -подуровней, повидимому, с соответствующим превалированием энергии заполнения над энергией ионизации.

В случае образования при диффузии боридов разница между энергиями активации при диффузии бора в металлы IV, V и VI групп сглаживается по сравнению с карбидами, что, вероятно, может быть объяснено образованием при диффузии бора в переходные металлы структурных элементов из атома бора (цепочек, слоев и каркасов (8), соединенных ковалентными связями. Это значительно ослабляет эффект влияния дефектности  $d$ -подуровня.

Энергии активации при диффузии азота в переходные металлы IV V группы по указанным причинам мало отличаются друг от друга. При диффузии азота в Mo и W, как уже указывалось, следует ожидать исключительно высоких энергий активации, особенно имея в виду сочетание таких неблагоприятных обстоятельств, как наименьшая дефектность  $d$ -подуровня атомов W и Mo и наиболее высокий ионизационный потенциал азота (14,47 эв).

Такие соединения действительно являются нестойкими, что выражается, например, в легкости их диссоциации при нагревании. Повидимому, со

ствие между теплотами активаций и другими термическими и термодинамическими константами должно наблюдаться в наиболее чистом виде для нитридов, которые имеют электронный коллектив, равноправно принадлежащий как металлу, так и углероду, в то время как, например, в нитриде углерода электронный коллектив смещен в сторону атома азота, что создает сильную поляризацию атомов и связанные с этим искажения указанных зависимостей.

Московский институт цветных металлов и золота  
им. М. И. Калинина

Поступило  
29 X 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Г. С. Креймер, Л. Д. Эфрос, Е. А. Воронкова, ЖТФ, 22, 848 (1955). <sup>2</sup> Г. В. Самсонов, ДАН, 93, 859 (1953). <sup>3</sup> W. Веск, Metal Industry, 3, 43 (1955). <sup>4</sup> В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. <sup>5</sup> E. Guili-  
sen, K. Andrew, J. Metals, 138, 586 (1950); 187, 741 (1949). <sup>6</sup> Г. В. Сам-  
сонов, ДАН, 93, 689 (1953). <sup>7</sup> L. Pauling, Phys. Rev., 54, 899 (1938).  
Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, 1954.

В. Л. ХЕЙФЕЦ и Б. С. КРАСИКОВ

## ВЛИЯНИЕ АДсорбированного ВОДОРОДА НА ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13. II 1956)

В предыдущих работах (<sup>1,2</sup>) мы использовали метод измерения емкости двойного слоя (<sup>3</sup>) в разбавленных растворах (<sup>4</sup>) для определения адсорбционных  $\psi_1$ -потенциалов. При этом мы столкнулись с фактом зависимости потенциала точки минимума емкости платинового электрода от рН раствора, в котором проводились измерения. Оказалось, что с увеличением рН потенциал точки минимума емкости платины сдвигается в сторону более отрицательных значений.

Ряд фактов, установленных нами, как то: независимость потенциала минимума емкости от частоты переменного тока в интервале от 50 до 100 000 гц, совпадение полученных для ряда металлов величин потенциалов минимума емкости с литературными данными и т. д., позволил нам полагать, что измеряемые потенциалы минимума емкости отвечают точкам нулевого заряда металлов в данных растворах.

Измерения на различных металлах показали, что отмеченная зависимость потенциала нулевого заряда ( $\varphi_{н.з.}$ ) от рН раствора характерна для всех металлов, склонных к адсорбции (или абсорбции) водорода, и не наблюдается в случае металлов, не поглощающих водорода.

Методика измерений в данной работе была аналогична применявшейся нами ранее (<sup>1,2</sup>). Все реактивы, используемые в работе, тщательно очищались в первую очередь от следов органических веществ (<sup>5,6</sup>). Перед измерением электрод подвергался предварительной катодной поляризации при плотности тока, равной 0,25 ма/см<sup>2</sup>, в течение 1 часа. Измерения проводились в растворах суммарной концентрации 0,02 н; различное значение рН достигалось комбинированием в нужных соотношениях содержания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для кислых растворов и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH для щелочных. В очень ограниченном числе случаев измерения проводились в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с рН 1.

Результаты измерений представлены на рис. 1, где каждая точка отвечает среднему значению из 3—10 измерений. Точность измерения  $\varphi_{н.з.}$  составляет  $\pm 5$  мв. Из данных рисунка видно, как уже отмечалось выше, что для металлов, не поглощающих водорода (цинк, ртуть, медь, серебро и кадмий), не наблюдается изменения потенциала нулевого заряда с изменением рН раствора.

Полученные нами значения  $\varphi_{н.з.}$  для ряда металлов достаточно близки к данным других авторов (<sup>7-9</sup>). Потенциалы нулевого заряда цинкового, кадмиевого и серебряного электродов при рН  $\geq 7$  измерить не удалось, что, повидимому, связано с наличием или образованием в этих условиях на поверхности металлов пленки окиси или гидроокиси.

Потенциал нулевого заряда цинка измерялся на грани 0001-специально выращенных монокристаллов высокой степени чистоты (примесей не более 0,0001%) и оказался равным —600 мв. Эта величина отличается на 30 мв от приводимой в литературе (<sup>7-9</sup>). Возможно, что это различие вызывается



я проверки влияния водорода, поглощенного металлом, на потенциал

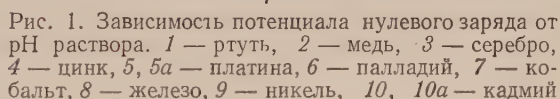


Рис. 1. Зависимость потенциала нулевого заряда от рН раствора. 1 — ртуть, 2 — медь, 3 — серебро, 4 — цинк, 5, 5а — платина, 6 — палладий, 7 — кобальт, 8 — железо, 9 — никель, 10, 10а — кадмий

я проверки влияния водорода, поглощенного металлом, на потенциал

нулевого заряда нами была проведена специальная серия опытов. Точка нулевого заряда одного и того же образца платины измерялась в растворе с постоянным значением рН 2 при различном насыщении платины водородом. Платиновый диск для измерений впаивался как мембрана, наглухо разделяющая два сосуда. В одном из них проводилось измерение потенциала нулевого заряда; одновременно с другой стороны проводилось насыщение платины водородом поляризацией постоянным током различной плотности. Потенциал нулевого заряда платины при этом смещался в сторону положительных значений по мере увеличения количества электричества, затраченного на насыщение металла водородом. При пропускании 28,8 кулона точка нулевого заряда сместилась примерно на 550 мв в положительную сторону.

Изложенное позволяет нам полагать, что наблюдавшаяся нами и рядом других авторов зависимость потенциала нулевого заряда от рН раствора определяется изменением с рН равновесного количества водорода, насыщающего металл.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова и  
Институт Гипроникель

Поступило  
22 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **94**, 101 (1954). <sup>2</sup> В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **94**, 517 (1954). <sup>3</sup> П. И. Долин, Б. В. Эршлер ЖФХ, **14**, в. 7, 886 (1940). <sup>4</sup> А. Н. Фрумкин, М. А. Ворсина, ДАН, **24**, 91 (1939); ЖФХ, **19**, 171 (1945). <sup>5</sup> М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин Trans. Farad. Soc., **31**, 110 (1935). <sup>6</sup> Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948). <sup>7</sup> С. Глесстон, Введение электрохимии, ИЛ, 1951. <sup>8</sup> А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952. <sup>9</sup> М. А. Лошкарев, А. М. Кривцов, А. А. Крюкова, ЖФХ, **23**, 221 (1949); М. А. Проскурнин, ЖФХ, **3**, 91 (1932). <sup>10</sup> Э. О. Аязян, ДАН, **100**, 473 (1955). <sup>11</sup> В. Л. Хейфец, Л. С. Рейшахрит, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, № 169, 17 (1953).

В. Л. БАРСУКОВ и Л. И. ПАВЛЕНКО

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 VIII 1955)

Для того чтобы понять поведение олова при постмагматических процессах, необходимо прежде всего выяснить, каково его первичное распределение в гранитоидных породах, установившееся в процессе формирования интрузивного комплекса. Не менее важно знать, есть ли какое-либо различие в содержании и распределении олова в гранитных массивах, несущих не несущих оловянного оруденения. Нами была предпринята попытка решения этого вопроса на примере одного из оловоносных районов. С этой целью проведено изучение распределения олова на оловоносных гранитах Калбинского хребта и на близких к ним по возрасту и составу, но неоловоносных гранитах колыванского типа Горного Алтая.

Содержание олова в гранитоидах и отдельных минералах определялось при помощи разработанных в Институте геохимии и аналитической химии М. В. И. Вернадского АН СССР спектральных методов анализа. Работа проводилась на спектрографе средней дисперсии при помощи дуги постоянного тока в качестве источника возбуждения спектров. Для определения олова использовался метод трех эталонов. Аналитическими линиями служили 3175,02 Å в гранитоидах и 2839,9 Å в минералах. Чувствительность использованного метода анализа  $5 \cdot 10^{-4}$  % при определении олова в гранитоидах и  $3 \cdot 10^{-3}$  % для темноцветных минералов. Воспроизводимость количественных определений  $\pm 10-15$  %.

Формирование Калбинского интрузивного комплекса происходило в три последовательные фазы варисского орогенического цикла, в которые образовались, соответственно: 1) средне- и крупнозернистые, местами порфиро-

Таблица 1

	Калбинский массив среднеазиатских биотитовых гранитов															Вост. Забайкалье					
	крупно- и среднезернистые граниты									приконтактные участки гранодиоритового состава						гибридные граниты					среднезернист. биотитов. гранит
№ проб содерж. олова г/т	106	109	111	113	215	217	221	35	ср.	136	137	141	152	263	ср.	107	143	273	ср.	2	
	22	22	27	22	31	20	20	24	25,6	8	17	<5	<5	<5	<5	7	15	<5	9	16	

	Монастырский массив				Кайнда	Себинский массив			Гладковский массив				Черноубинский массив					Вост. Забайкалье	
	крупнозернистый лейкократовый гранит								мелкозернистый гранит				колыванские граниты					биотит, роговообманков. граниты	
№ проб содерж. олова г/т	163	165	168	225	109-3	110	ср.	228	233	235	ср.	153	154	155	156	ср.	15		
	5	5	5	12		20	18	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	



Таблица 2

## Содержание олова в породообразующих минералах гранитов (в г/т)

Породообразующие минералы	Калба — Нарымский район																		Вост. Забайкалье								
	оловоносные граниты												гранодиорит. зоны оловоносн. гранитов						неоловоносные граниты						оловонос. граниты		неоловоносн. граниты
	103	106	115	119	120	121	145	150	206	224	442	134	152	163	153	156	163	170	225	235	237	1	2	3			
Биотит . . . . .	310	100	60	100	250	150	190	110	79	80	170	60	<30	<30	<30	<30	нет	40	45	<30	<30	390	350	365	<30		
Полевой шпат . . . . .	—	—	10	нет	—	—	нет	—	—	—	—	нет	нет	—	нет	нет	нет	—	—	—	—	—	—	—	—		
Кварц . . . . .	—	—	нет	<5	—	—	—	—	—	—	—	—	нет	—	—	нет	нет	—	—	—	—	—	—	—	—		

видные биотитовые граниты, 2) крупно- и мелкозернистые лейкократовые граниты; 3) мелкозернистые аплитовидные граниты.

Из всех перечисленных разновидностей пород были отобраны пробы, которые при микроскопическом изучении не обнаруживали сколько-нибудь заметных поствагматических изменений. В каждой такой группе проб содержание олова, как это видно из табл. 1, колеблется в очень узких пределах.

Эти данные показывают, что оловоносные средне- и крупнозернистые граниты Калбинского хребта содержат в среднем 25—26 г/т олова с колебаниями от 22 до 31 г/т. В приконтактовых частях Калбинского массива с приближением к контакту граниты постепенно приобретают гранодиоритовый состав, и содержание в них олова понижается в среднем до <5 г/т. Кроме того, среди средне- и крупнозернистых гранитов Калбинского хребта встречаются участки гибридных гранитов. В последних содержание олова так же уменьшается в среднем до ~9 г/т.

Эти наблюдения говорят против предположения А. П. Никольского<sup>(1)</sup> о заимствовании гранитной магмой олова из вмещающих песчаников и сланцевых пород. В крупнозернистых лейкократовых гранитах Монастырского массива содержание олова <5 г/т. В однотипном граните массива Каиндинский бор содержание олова повышается до 12 г/т, а в гранитах Себинского массива — до 19 г/т. Характерно, что оловянное рудопроявление с гранитами монастырского типа неизвестно, а среди гранитов Каиндинского бор встречаются гидротермальные образования с касситеритом не промышленного значения. В среднем крупнозернистые лейкократовые граниты содержат около 10 г/т олова.

Мелкозернистые аплитовидные биотитовые граниты Гладковского массива, по составу близкие к гранодиоритам, содержат <5 г/т олова.

Из приведенных данных видно, что максимальное содержание олова наблюдается в породах главной стадии формирования Калбинского интрузивного комплекса, в наиболее распространенных и относительно более ранних средне- и крупнозернистых биотитовых гранитах.

Пробы, взятые на неоловоносных колыванских гранитах Горного Алтая, а также на гранитах и гранодиоритах Рудного Алтая, везде обнаруживают содержание олова <5 г/т (в то время в гранитоидах Рудного Алтая отмечают значительно повышенные содержания Pb, Zn и Cu).

В Восточном Забайкалье оловоносные крупнозернистые биотитовые граниты обнаруживают содержание олова 16 г/т, а амазонитовые граниты 15—23 г/т. Неоловоносные биотит-роговые обманковые граниты того же района содержат <5 г/т олова.



Подводя итог распределения олова в гранитах, несущих коренное оловянное оруденение и не несущих его, прежде всего необходимо отметить различие в средних содержаниях олова. Исходя из наших данных, можно высказать предположение, что гранитные массивы, не несущие оловянного оруденения, содержат олово в количествах  $< 5$  г/т, что соответствует его кларку. Массивы же, с которыми генетически связано оловянное оруденение, в разностях, не измененных постмагматическими и приконтактовыми процессами, содержат олово в количествах в 3—5 раз больших, чем его кларк рассеяния, т. е. 16—30 г/т.

Оттеман на основании полученных им данных по распределению Sn, Pb и Zn в некоторых гранитных массивах Гарца высказал предположение<sup>(2)</sup>, что соотношение количеств этих рудных элементов, встречающихся в продуктах главной кристаллизации в виде следов, отражает состав рудных жил, происходящих из той же магмы. Наши данные согласуются с этим предположением.

В наших исследованиях анализировались только образцы гранитов, не затронутые никакими постмагматическими процессами. Поэтому предполагается, что повышенные количества олова, обнаруживаемые в гранитах, указывают на обогащение оловом гранитной магмы, из которой формировалась данная интрузия, т. е. указывают на специализацию этой гранитной магмы. В связи с этим возникает вопрос, все ли минералы, кристаллизующиеся из магмы, содержащей повышенные количества олова, несут на себе следы этой специализации, т. е. как распределяется содержание олова по отдельным минералам, слагающим гранит.

Мономинеральные фракции породообразующих минералов, отобранные из проб оловоносных гранитов, взятых вне рудных полей месторождений и из неоловоносных гранитов, были проанализированы на содержание в них олова. Полученные данные представлены в табл. 2.

Из рассмотрения этих данных видно, что в пределах чувствительности использованного метода анализа полевые шпаты и кварц в подавляющем большинстве случаев не содержат олова, а в биотитах из тех же проб гранитов содержание олова доходит до 390 г/т.

Акцессорные минералы, характерные для незатронутых постмагматическими процессами оловоносных гранитов, такие, как апатит, циркон, ильменит, магнетит и монацит, не обнаруживают следов олова.

Таким образом, далеко не все минералы, кристаллизующиеся из олово-содержащей гранитной магмы, несут на себе следы ее специализации, а лишь некоторые из них, которые можно назвать «минералами-концентраторами». Поскольку из всех минералов, слагающих гранит, не затронутый постмагматическими процессами, единственным минералом, концентрирующим олово, является биотит, то он и будет являться минералом-концентратором по отношению к олову. Но если биотит является единственным минералом-концентратором олова, то, следовательно, в нем должно концентрироваться почти все олово, заключенное в граните. Приведенные для примера в табл. 3 цифры показывают, что, действительно, в биотитах заключается почти 100% олова, обнаруженного в граните.

Из этих наблюдений можно сделать некоторые выводы, имеющие практическое значение. Как известно, в среднем граниты содержат 7—10% биотита. Таким образом, при общем содержании олова в породе  $< 5$  г/т биотит должен содержать 30—40 г/т олова, что будет характерно для неоловоносных гранитов. В оловоносных гранитах обнаруживаются в 3—4 раза большие содержания олова. В этом случае биотиты должны содержать олова 80—200 г/т и больше. Действительно, 14 анализов биотита (табл. 2) из заведомо оловоносных гранитов показывают среднее содержание  $\sim 200$  г/т Sn при колебаниях от 80 до 390 г/т. 7 анализов биотита неоловоносных гранитов обнаруживают содержание олова от 30 до 45 г/т.

Биотиты гранодиоритовых оторочек оловоносных гранитов в связи с обеднением краевых частей магматического очага оловом при контактово-ме-

таморфических процессах до  $\sim 5-8$  г/т также содержат 30—60 г/т Sn. Отсюда можно сделать вывод, что содержание олова в биотитах гранитов отражает общую первичную зараженность оловом магматического очага и может являться индикатором оловоносности гранитного массива, его потенциальной возможности к образованию оловорудных месторождений.

Таблица 3

№№ проб	Породы	Общ. содерж. олова в граните в г/т	Содерж. олова в биотите в г/т	Содерж. биотита в граните в %	Олово, заключ. в биотите, в % от его общего содержания в породе
1	Оловоносн. крупнозерн. биотитов. гранит . . . . .	16,5	350	5,8	100
152	Гранодиоритов. приконтактов. зона оловоносн. гранита . . .	$\leq 5$	$\leq 30$	5,6	100
156	Неоловоносн. гранит .	$\leq 5$	$\leq 30$	3,2	100

Предлагаемые геохимические методы определения оловоносности гранитов могут помочь выделению перспективных площадей в пределах установленных оловорудных провинций, а также выявлению новых оловоносных районов и тем самым оказать существенную помощь в практике геолого-поисковых работ.

Авторы пользуются случаем выразить свою искреннюю благодарность за помощь в работе В. В. Щербине, Э. Е. Вайнштейну и Л. В. Таусону.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
29 VIII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. П. Никольский, Сов. геол., № 4 (1941). <sup>2</sup> I. Otteman, Zs. f. ang. Mineral., 3, H. 2, Berlin (1940).

А. С. КОНИКОВА, М. Г. КРИЦМАН и О. П. САМАРИНА

**К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ИЗОЛИРОВАННЫХ БЕЛКОВ  
СО СВОИМИ СТРУКТУРНЫМИ ЕДИНИЦАМИ**

*(Представлено академиком Л. С. Штерн 11 II 1956)*

Нашими предыдущими исследованиями была установлена способность изолированных белков включать в свой состав структурные единицы с образованием различных химических связей (<sup>1-3</sup>). Специальными приемами удалось установить, что в случае включения в белки глицина образуются стабильные, по всей вероятности, пептидные связи; при взаимодействии же белков с цистеином создаются, наряду со стабильными, в основном более лабильные дисульфидные связи. Аналогичное явление имеет место при включении в состав белка пептида глутатиона (<sup>3, 4</sup>). Имеющиеся экспериментальные данные указывают, что интенсивность процесса включения структурных единиц белка в его состав зависит от ряда условий.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, показывающие, что интенсивность включения структурных единиц в состав белковых молекул зависит от концентрации белка.

**Экспериментальная часть.** Опыты проводились с сывороткой крови, белками гемолизата,  $\beta$ -глобулином, альбумином и миозин-м. При этом были использованы глицин  $C^{14}$  и тирозин  $C^{14}$ , меченные в карбонильном углероде, метионин  $S^{35}$  и цистеин  $S^{35}$ , а также глутатион, меченный глицином  $C^{14}$  и цистеином  $S^{35}$ . В пробирки, содержащие по 4 мл фосфатного буфера или буфера Рингера—Кребса (рН 7) добавлялись различные количества белка, от 70 до 5 мг на пробу, и аминокислоты или глутатион из расчета 100 000 имп/мин на пробу. Пробы инкубировались 2 часа при 4 или 37°. Общий объем пробы 5 мл. При тех же условиях экспериментальных опытах вместо изолированных белков были использованы срезы, гомогенат и гомогенат печени. После инкубации пробы обрабатывались по прописи (<sup>3</sup>). Радиоактивность определялась торцовым счетчиком в 5 мг белка. Среднее квадратичное отклонение не превышало 5%. В ряде опытов белки после инкубации подвергались дополнительной обработке нингидрином или муравьиной кислотой по прописи (<sup>5</sup>).

Данные табл. 1 показывают, что интенсивность включения глицина  $C^{14}$ , тирозина  $C^{14}$ , метионина  $S^{35}$  и цистеина  $S^{35}$  в белки сыворотки при 37° происходит в обратной зависимости от концентрации белка. Эта зависимость особенно сильно проявляется при низких концентрациях белка (например от 4 до 35 мг в опытной пробе). Усиление процесса включения аминокислот при снижении количества белка в опытной пробе с 35 до 4 мг и 4° приблизительно того же порядка, что и при 37°. Отношение  $A/G$  наибольшее в опытах с глицином  $C^{14}$  и заметно меньше в опытах с цистеином  $S^{35}$ . Как видно из табл. 1, при взаимодействии белков сыворотки с меченым глутатионом не происходит увеличения интенсивности включения пептида в состав белка при уменьшении его концентрации с 30 до 6 мг на пробу. Таким образом, снижение концентрации белков сыворотки неоднозначно влияет на интенсивность включения различных структурных единиц в состав белка.



Для выяснения вопроса о том, не сопровождается ли интенсификация включения аминокислот в состав белка при снижении его концентрации изменением характера образующихся при этом связей, белки, инкубированные в различных концентрациях, подвергались обработке нингидрином или надмуравьиной кислотой.

Таблица 1

Включение аминокислот и пептида в состав белков сыворотки  
в зависимости от их концентрации

№ опытов	Меченые соединения	Т-ра опытов в °С	Количество белка в 5 мг						$\frac{A}{Г}$
			A 4—6	Б 8	В 17	Г 30—35	Д 50	Е 70	
			имп/мин в 5 мг белков						
1	Глицин C <sup>14</sup>	37	360	277	171	46	—	—	8,0
	"	4	—	94	—	17	—	—	—
2	"	37	—	290	—	80	54	40	—
	"	4	—	56	—	19	—	—	—
3	"	37	—	—	164	40	54	40	—
4	"	37	467	369	164	98	—	—	5,1
5	"	37	—	300	250	145	60	—	—
6	"	37	150	—	35	12	—	—	12,5
7	"	37	198	—	56	30	—	—	6,6
	"	4	52	40	15	12	—	—	4,3
8	"	37	245	—	—	17	—	—	14,4
	"	4	75	—	—	10	—	—	7,5
9	"	37	254	—	—	57	—	—	4,4
10	"	37	607	—	—	117	—	—	5,1
11	Тирозин C <sup>14</sup>	37	113	—	—	25	—	—	4,4
12	Метионин S <sup>35</sup>	37	735	—	—	197	—	—	3,8
	"	4	335	—	—	107	—	—	3,1
13	"	37	409	—	—	150	—	—	2,7
	"	4	210	—	—	73	—	—	2,9
14	Цистеин S <sup>35</sup>	37	6050	—	—	2843	—	—	2,1
15	"	37	9331	—	—	3402	—	—	2,7
16	Глютамин C <sup>14</sup>	37	120	—	—	85	—	—	1,4
17	"	37	85	—	—	109	—	—	0,78
18	"	37	150	—	—	152	—	—	1,0
19	Глютамин S <sup>35</sup>	37	150	—	—	152	—	—	1,0
20	Глицин C <sup>14</sup> :								
	20 000 имп/мин	37	71	—	—	15	—	—	4,7
	100 000 имп/мин	37	220	—	—	18	—	—	12,0
	500 000 имп/мин	37	840	—	—	33	—	—	25,0
	100 000 имп/мин в 25 мл буф.	37	—	—	—	165	—	—	—

Из табл. 2 видно, что после обработки нингидрином практически происходило снижения радиоактивности белков, инкубированных в разных концентрациях в присутствии глицина С<sup>14</sup>.

В табл. 2 представлены также опыты по обработке надмуравьиной кислотой белков сыворотки, инкубированных при различной их концентрации с цистеином S<sup>35</sup>, в связи с тем, что указанная обработка разрушает образовавшиеся при этом дисульфидные связи. Как видно из табл. 2, обработка надмуравьиной кислотой белков сыворотки, инкубированных в концентрациях 6 и 30 мг с цистеином S<sup>35</sup>, в обоих случаях приводит к снижению 95% радиоактивности этих белков.

Таким образом, изменение концентрации белка не влияет на характер связей, возникающих при взаимодействии белков сыворотки с цистеином так же как и с глицином.

Дальнейшими экспериментами мы пытались выяснить, ограничивает ли усиление процесса включения аминокислот в состав белка при снижении



го концентрации только белками сыворотки или это является общей закономерностью, распространяющейся на различные изолированные белки проявляющейся в более сложных биологических объектах. С этой целью мы исследовали зависимость от концентрации белка включения различных аминокислот в белки гемолизата, в  $\beta$ -глобулин, альбумин, миозин и другие изолированные белки, а также в белки гомогената, ядер и срезов печени.

Таблица 2

Характеристика связей, образовавшихся при включении аминокислот в состав белков

Объект исследования	Способ обработки	Меченые соединения	Колич. белка в пробе	Имп/мин на 5 мг белка		
				до обработки	после обработки	снижение в %
1 Сыворотка	Нингидрином	Глицин $C^{14}$	8	277	290	0
2 " "	"	"	30	46	48	0
3 " "	"	"	50	59	60	0
4 " "	"	"	30	98	88	10
9 " "	"	"	6	254	256	0
0 " "	"	"	36	117	117	0
0 " "	"	"	6	607	510	16
0a " "	"	"	6	241	225	6,6
5 " "	"	"	6	59	66	0
4a Миозин	"	"	6	787	647	20
17 Сыворотка	Надмуравьиной кислотой	Цистеин $S^{35}$	6	9331	543	95
" "	"	"	30	3402	172	95

Как видно из табл. 3, интенсивность включения аминокислот глицина  $C^{14}$ , тирозина  $C^{14}$  и цистеина  $S^{35}$  в состав изолированных белков гемолизата,  $\beta$ -глобулина, альбумина и миозина также зависит от концентрации белка в пробе. При снижении последней до 4—6 мг происходит существенное повышение величины включения аминокислот в белки. Отношение  $A/\Gamma$  для всех перечисленных белков, как видно из табл. 3, колеблется от 1,5 до 6,0.

Таблица 3

Включение аминокислот в изолированные белки и в более сложные биологические объекты в зависимости от концентрации белка

№№ опытов	Объекты	Меченые соединения	Количество белка в мг		$\frac{A}{\Gamma}$
			A. 4—6	$\Gamma$ . 30—35	
			имп/мин на 5 мг белка		
1	Гемолизат	Глицин C <sup>14</sup>	41	14	2,9
2	"	Тирозин C <sup>14</sup>	65	10	6,5
3	"	Цистеин S <sup>35</sup>	3427	1050	3,2
4	Миозин	Глицин C <sup>14</sup>	787	188	4,1
5	$\beta$ -глобулин	" C <sup>14</sup>	76	20	3,8
6	"	Тирозин C <sup>14</sup>	67	29	2,3
7	"	Цистеин S <sup>35</sup>	1280	800	1,5
8	"	Глютатион S <sup>35</sup>	130	120	1,08
9*	Гомогенат печени	Глицин C <sup>16</sup>	22	11	2,0
10	" "	Тирозин C <sup>14</sup>	52	19	2,7
11	Ядра печени	Глицин C <sup>14</sup>	47	31	1,6
12	" "	Тирозин C <sup>14</sup>	225	66	3,4
13	Срезы печени	Глицин C <sup>14</sup>	19	4	4,9
14	" "	Тирозин C <sup>14</sup>	24	12	2,0

Следует отметить, что величина включения глицина  $C^{14}$  и тирозина  $C^{14}$  в белки при инкубации гомогената, ядер и срезов печени также находится в обратной зависимости от количества исследуемого объекта в пробе.

Таким образом, результаты опытов, приведенные в табл. 3, показывают, что зависимость величины включения аминокислоты в состав белков от кон-

центрации белка представляет широко распространенное явление, свойственное многим изолированным белкам и белкам, находящимся в биологических системах различной сложности.

**Обсуждение результатов.** Данные настоящей работы показывают наличие четкой обратной зависимости интенсивности включения различных аминокислот в состав белков от концентрации последних. В связи с этим интересно отметить, что ферментативное действие ряда протеолитических энзимов тоже возрастает с уменьшением их концентрации. Все это дает основание считать, что учет концентрации белка позволит пересмотреть многие данные по исследованию интенсивности синтеза белка, также по сопоставлению скоростей образования белка *in vivo* и *in vitro*.

Примером неоднозначности результатов, полученных вследствие применения различных концентраций белка в опытах по исследованию включения аминокислот в белки плазмы, могут служить работы Тарвера (<sup>7,8</sup>) и наших (<sup>1,2</sup>). Тарвер, изучая процесс взаимодействия меченого метионина с изолированной цельной плазмой, не обнаружил присоединения этой аминокислоты к исследуемым белкам, а нами при исследовании взаимодействия аминокислот с белками изолированной плазмы было обнаружено присоединение к ним метионина при разведении этих белков буфером 1:2 и больше. А. Г. Пасынский с сотр. (<sup>9-11</sup>) также наблюдали, что при снижении концентрации белка плазмы увеличивается количество присоединенного к этим белкам меченого метионина, однако указанные авторы объясняют все явления связанные с присоединением метионина к белку, денатурацией последнего.

Нашими исследованиями установлено, что процесс присоединения к белкам аминокислот, в частности метионина, так же как и интенсификация этого процесса при снижении концентрации белков, осуществляется в отсутствие каких бы то ни было денатурирующих факторов при температурах 37 и 4° в условиях сохранения нативного состояния белка, хотя Пасынский с сотр. это явление приписывают действию денатурирующих агентов. Наряду с этим многими авторами показано, что денатурация белка, вызванная осаждением 10% трихлоруксусной кислотой, не влечет за собой присоединения к нему метионина (<sup>2,10-12</sup>).

Весьма существенно отметить, что интенсификация процесса перехода свободных аминокислот в состав белка при уменьшении его концентрации свойственна не только изолированным и отдельным белкам, но и белкам входящим в состав более сложных биологических объектов. Это было нами экспериментально показано при инкубации аминокислот с гомогенатами и срезами печени.

На основании приведенных фактов можно считать, что указанная закономерность, так же как и процесс перехода аминокислот в состав белков, не обусловлена денатурацией, а присуща постоянно превращающемуся белку и может служить его характеристикой.

Институт хирургии им. А. В. Вишневского  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
12 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крицман, А. С. Коникова, Ц. Д. Осипенко, Биохимия, 488 (1952). <sup>2</sup> А. С. Коникова, М. Г. Крицман, О. П. Самарина, Биохимия, 19, 440 (1954). <sup>3</sup> О. П. Самарина, М. Г. Крицман, А. С. Коникова, Биохимия, 21, 10 (1956). <sup>4</sup> А. С. Коникова, К. И. Гаврилова и др. Тезисы докл. VIII Всесоюз. съезда физиологов, биохимиков и фармакологов, 1955, стр. 3. <sup>5</sup> E. Petersos, D. Greenberg, J. Biol. Chem., 194, 1, 359 (1952). <sup>6</sup> М. П. Чеников, Биохимия, 20, 657 (1955). <sup>7</sup> H. Tarver, W. O. Reinhardt, J. V. Chem., 167, 395 (1947). <sup>8</sup> L. W. Kinsell, S. Morgen, H. Tarver, J. C. Invest., 29, 238 (1950). <sup>9</sup> А. Г. Пасынский, М. С. Волкова, В. П. Быхина, ДАН, 101, 317 (1955). <sup>10</sup> Т. Павловская, М. С. Волкова, А. Г. Пасынский, ДАН, 101, 723 (1955). <sup>11</sup> М. С. Волкова, А. Г. Пасынский, Биохимия, 20, 655 (1955). <sup>12</sup> А. И. Опарин, Н. С. Гельман, И. Т. Жукова, ДАН, 105, 1036 (1955).

Б. Ф. ПОГЛАЗОВ

## АТФ-АЗНАЯ АКТИВНОСТЬ И ДВИГАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ У РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 4 VI 1956)

К настоящему моменту накопился значительный экспериментальный и теоретический материал, касающийся биохимического механизма сократительного процесса мышц.

В основе мышечного сокращения лежит взаимодействие основного сократительного и ферментативного белка мышцы — миозина с АТФ. Освобождающаяся при этом энергия используется для изменения механических свойств миозина и производства работы (<sup>1,2</sup>). Многочисленные исследования показывают, что движение сперматозоидов (<sup>3</sup>), простейших одноклеточных животных (<sup>4</sup>), миксомицетов (<sup>5,6</sup>) и клеточное деление (<sup>7,8</sup>) происходят при помощи подобного же механизма.

Нами была сделана попытка выяснить, в какой мере в процессах движения растений используются биохимические механизмы, свойственные животным. Работа была начата с определения АТФ-азной активности листьев растений. Для определения АТФ-азной активности листьев растений обрабатывались следующим образом. Листовая масса растиралась в ступке варцевым песком в растворе 0,5 М КСl из расчета 0,16 г листьев на 3 мл 0,5 М КСl. После получасовой экстракции в холодильнике, при периодическом перемешивании, суспензия растертых листьев центрифугировалась и трифугат использовался для определения АТФ-азной активности. АТФ-азная активность определялась по количеству отщепившегося от АТФ фосфора за 5 мин. инкубации при 37°. Реакционная смесь состояла из 0,3 мл раствора АТФ, содержащего 5 мг АТФ в 1 мл, +0,3 мл экстракта + 0,3 мл цитратного буфера +0,1 мл воды. В опытах использовался продажный препарат кристаллической АТФ. Наше внимание привлекла обладающая наиболее резко выраженной способностью к сейсмонастическим движениям Mimosa pudica, образцы которой были получены из Центрального ботанического сада АН СССР и Ботанического сада МГУ.

Исследованные указанным выше способом экстракты из листьев мимозы обладают значительной АТФ-азной активностью (рис. 1, а 1). В то же время экстракты, неспособные к двигательной реакции, обнаруживают лишь очень слабую АТФ-азную активность (рис. 1, б — е).

Максимум действия этого фермента лежит в зоне рН 5—6, отличаясь от АТФ-азы мышцы (оптимум рН 9,0 и 6,2). Добавление  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  практически не оказывает какого-либо действия на ферментативную активность, но в то же время добавление натриевой соли этилендиаминотетраацетата (ЭДТА), связывающей  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , значительно снижает активность АТФ-азы. Остается неясным, действует ли Na-ЭДТА непосредственно на АТФ-азу или же влияет косвенно благодаря связыванию двувалентных ионов. Выдерживание экстракта при температурах выше 50° резко понижает ферментативную активность. Выяснилось далее, что субстратом действия фермента, наряду с АТФ, могут быть АДФ и ИТФ, хотя в этом случае активности оказываются более низкими. На пиродифосфат и  $\beta$ -глицеродифосфат



экстракт не оказывал никакого влияния. Это указывает на довольно значительную специфичность ферментативной активности экстракта. Были предприняты попытки в какой-то степени очистить АТФ-азу мимозы. 75% ацетон и 80% насыщение  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  вызывает осаждение фермента. Высокая степень насыщения серноокислым аммонием, необходимая для осаждения

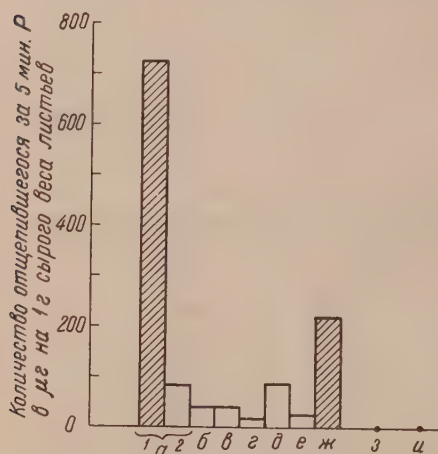


Рис. 1. Величина АТФ-азной активности в листьях некоторых растений. *а1* — *Mimosa pudica*, способная к движению. *а2* — *Mimosa pudica*, утратившая способность к движению, *б* — *Primula chinensis*, *в* — *Evonymus japonica*, *г* — *Hydrangea opuloides*, *д* — *Rohe discolor*, *е* — *Olea europea*, *ж* — *Desmodium gyrans*, *з* — *Desmodium canadensis*, *и* — *Desmodium viridiflora*

Как видно из рис. 1, *ж*, *з*, *и*, экстракт из листьев обладающего способностью к движению *Desmodium gyrans* обладает значительной АТФ-азной активностью, а в листьях *Desmodium canadensis* и *D. viridiflora* ее обнаружить не удалось.

Максимум ферментативной активности, как и у мимозы, лежит в зоне рН 5—6. Найденная величина активности экстракта из листьев *Desmodium gyrans* была в 3 раза меньше активности экстракта из мимозы.

К растениям, обладающим способностью к никтинастическим движениям (они складывают листочки на ночь), относится ряд акаций. Мы определяли АТФ-азную активность и в листьях этих растений (табл. 1).

Оказалось, что и здесь наблюдается наличие высокой АТФ-азной активности в листьях акаций, обладающих способностью к движению, и почти полное отсутствие ее у видов, неспособных к движению. Единственным исключением из этого правила является наличие очень активной АТФ-азы в листьях неспособной к движению *Acacia pendula*.

Таким образом, в исследованных нами растениях, способных к тому или иному типу движения, всегда обнаруживалась высокая АТФ-азная активность, а в большинстве растений, неспособных к движению, она была незначительной и только в одном случае высокой.

АТФ-азы, свидетельствует об альбуминовой природе фермента. Полученный нами препарат обладал высокой активностью, достигающей  $Q_p = 10\,000$ .

К концу сентября, повидимому в связи с некоторым понижением температуры, а также неблагоприятными для мимозы условиями существования в лаборатории, растение стало утрачивать способность к складыванию листочков, листья стали светлее и суше. Одновременно с этим значительно снизилась АТФ-азная активность (рис. 1, *а2*).

Наряду с *Mimosa pudica* было исследовано растение, обладающее способностью к автономному движению, — *Desmodium gyrans*. Боковые листочки этого растения осуществляют постоянные ритмические движения по эллипсам. К этому же роду *Desmodium* относится ряд других видов, листочки которых не обладают способностью к движению, в частности *Desmodium canadensis* и *D. viridiflora*.

Таблица 1

Величина АТФ-азной активности в листьях некоторых растений

Растения	Способность к движению	ΔР μг
<i>Acacia dealbata</i> . . . . .	+	2504,8
<i>Acacia Visco</i> . . . . .	+	2008,8
<i>Albizzia lophantha</i> . . . . .	+	2008,8
<i>Acacia horrida</i> . . . . .	—	49,6
<i>Acacia pendula</i> . . . . .	—	3174,4
<i>Acacia saligna</i> . . . . .	—	0
<i>Cordyline stricta</i> . . . . .	—	198,4
<i>Nerium oleander</i> . . . . .	—	0



Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА



В. А. ВАХРУШЕВ

## РАСТВОРЕНИИ ЦИРКОНОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 18 I 1956)

За последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению морфологических особенностей циркона и других акцессорных минералов изверженных пород (<sup>1-6</sup>). Рядом исследователей было подмечено, что акцессорным минералам (особенно циркону) изверженных горных пород нередко свойственны не только правильные кристаллографические формы, но и различной степени округлые и изъеденные (корродированные) очертания.

Присутствие акцессорных минералов в интрузивных породах с «изнашенными» округлыми очертаниями, несомненно, заслуживает внимания при решении вопросов об источниках питания, при анализе накопления осадков и диагенеза. На это обстоятельство указывалось уже неоднократно.

Имеются попытки использовать форму цирконов при решении вопросов происхождения и даже возраста тех или иных типов изверженных горных пород. Так, по И. А. Преображенскому для Восточного Забайкалья округлые формы цирконов более свойственны варисским гранитам, а цирконы с обильными оболочками и выростами чаще всего встречаются в киммерийских гранитах (<sup>2</sup>). Рядом американских исследователей округлая форма цирконов используется в качестве критерия для отличия гранитных пород, возникших в результате процессов гранитизации или контаминации, от пород магматического происхождения (<sup>4-6</sup>).

Ниже нами приводятся результаты изучения некоторых морфологических особенностей цирконов сиенитов Кондомского района Горной Шории (Тадная Сибирь). Изучение цирконов проводилось в обычных прозрачных шлифах и шлихах, полученных из искусственных протолок весом от 12 до 15 кг каждая.

Сиениты этого района слагают небольшие массивы или штокообразные тела, прорывающие древнюю эффузивно-осадочную толщу, в состав которой входят кератофиры, туфы, порфиры, туфогенно-осадочные и карбонатные породы. С телами сиенитов генетически связаны скарново-железорудные месторождения Кондомского района. В пределах месторождений и вблизи них сиениты обычно интенсивно преобразованы послемагматическими процессами, главенствующую роль среди которых играл натровый метасоматоз (битизация). Частично были изучены цирконы сарлыкских гранитов, встречающихся в районе Шерегешевского месторождения и являющихся в данном отношении более молодыми по сравнению со скарнами и рудами пологого. При этом исследованию были подвергнуты как измененные (или частично измененные) сиениты и граниты, так в различной степени метасоматически преобразованные их разновидности.

В результате исследования были выявлены следующие закономерности.

1. В образцах сиенитов, отобранных из одного и того же массива, содержание циркона резко изменяется в зависимости от интенсивности проявления послемагматических процессов. Максимальные количества циркона

наблюдаются в малоизмененных разностях сиенитов, в то время как в альбитизированных сиенитах содержание циркона заметно снижается почти до полного его исчезновения.

2. В соответствии с изменением количественных содержаний циркона в сиенитах наблюдается и изменение морфологических особенностей их зерен, а именно, неизменным сиенитам более свойственны идиоморфные или слабо округлые очертания кристаллов циркона, в то время как для сильно альбитизированных разностей характерны округлые (яйцевидные) или интенсивно корродированные зерна. При этом нередко одни ребра и грани кристаллов циркона сильно корродированы, в то время как другие хорошо сохраняют прямолинейность своих очертаний.

Отмеченные выше закономерности выведены на основании изучения сиенитов Кубесского, Шалымского и Таштагольского массивов.

Сиениты Таштагола, особенно в пределах рудного поля, наиболее интенсивно преобразованы послемагматическими процессами. Здесь они нередко почти нацело превращены в мономинеральные породы альбитового состава с характерной бостонитовой структурой. Среди последней, однако, встречаются и реликты первичной структуры (и состава) сиенитов. Такие породы района, благодаря их существенно альбитовому составу, предшествующим исследователями относились к альбититам (<sup>7-9</sup>). Однако данные Н. Г. Сумина (<sup>8</sup>) по Кубесскому и Шалымскому сиенитовым массивам и наши дополнительные наблюдения по Таштаголу свидетельствуют об их вторичном метасоматическом (а не магматическом) происхождении. Такие альбитизированные сиениты Таштагола с хорошо развитой бостонитовой структурой лишены не только всех темноцветных минералов, но и большинства акцессорных, в том числе и циркона, считающегося исключительно стойким в химическом отношении минералом.

Примером сиенитов с обычным для них содержанием циркона являются сиениты Кубесского и Шалымского массивов в участках, максимально удаленных от скарново-рудных месторождений и рудопроявлений, т. е. за пределами ореола альбитизации сиенитов. В альбитизированных же сиенитах развитых в пределах месторождений Шалым и Шерегеш или вблизи их циркон хотя и встречается, однако количество его резко снижается по сравнению с неальбитизированными сиенитами. Тяжелая неэлектромагнитная фракция последних преимущественно состоит из зерен циркона, в то время как таковая альбитизированных сиенитов содержит циркона всего лишь несколько процентов. В иммерсионных препаратах, приготовленных из тяжелой неэлектромагнитной фракции альбитизированных сиенитов Шалым и особенно Шерегеша, под микроскопом обычно наблюдаются лишь единичные зерна циркона, отличающиеся интенсивной изъеденностью границ (см. рис. 1 на вклейке к стр. 522).

Присутствие в сиенитах округленных или в различной степени корродированных зерен циркона, как нам кажется, не может быть объяснено захватом их из вмещающих осадочных пород. Против такого объяснения говорят следующие факты: 1) приуроченность максимально корродированных зерен циркона к ореолам метасоматического преобразования сиенитов; 2) присутствие кристаллов циркона, одни ребра и грани которых корродированы, а другие сохраняют прямолинейность очертаний (вплоть до сохранения острых углов) и, наконец, 3) нередко округленные кристаллы настолько малы (меньше 0,1—0,05 мм), что исключается возможность их окатывания при транспортировке в экзогенных условиях. Скорее всего, мы имеем дело с химическим растворением цирконов под воздействием послемагматических растворов на сиениты.

Зерна циркона с корродированными гранями встречаются и в гранитах Сарлыкского массива, особенно в пределах Шерегешевского месторождения, где они испытали воздействие послемагматических процессов в несколько большей степени, чем гранит центральных участков массива (см. рис. 2). При этом на округлых зернах циркона иногда наблюдаются зубчатые оболочки



сты циркона, напоминающие таковые, описанные И. А. Преображен-  
 для цирконов из гранитов Забайкалья <sup>(2)</sup>.  
 целом явление растворения цирконов, наряду с выростами и губча-  
 оболочками, служит указанием на возможность некоторой миграции  
 в изверженных горных породах. Химизм растворения цирконов  
 вполне ясен. Скорее всего, растворение цирконов происходило под воз-  
 действием химически сильно активных щелочных растворов, поскольку  
 имально корродированные зерна циркона в сиенитах вплоть почти  
 полного их исчезновения приурочены к наиболее интенсивно альбитизиро-  
 ванным их разностям. Это обстоятельство необходимо учитывать при анализе  
 соотношений и при решении вопросов о происхождении комплек-  
 изверженных горных пород на основании морфологических особенно-  
 цирконов. Вместе с тем мы не умаляем возможностей корреляции маг-  
 ческих пород по другим физическим, и особенно химическим, свой-  
 ствам цирконов, как, например, по кристаллографическим формам зерен,  
 вкраплениям, элементам-примесям и т. п.

Горно-геологический институт  
 Западно-Сибирского филиала  
 Академии наук СССР

Поступило  
 17 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

В. А. Вахрушев, ДАН, 98, № 4, 641 (1954). <sup>2</sup> И. А. Преображен-  
 ный, ДАН, 102, № 1, 145, (1955). <sup>3</sup> С. Д. Туровский, Тр. Инст. геол. АН  
 СССР, 6 (1955). <sup>4</sup> M. Wyatt, Am. Min., 39, № 3—4 (1954). <sup>5</sup> M. Wyatt, Am.  
 39, № 11—12 (1954). <sup>6</sup> R. Duschatko, A. Poldervaart, Bull. Geol.  
 of America, 66, № 9 (1955). <sup>7</sup> Н. А. Батов, Сборн. Минерально-сырьевая база  
 Томск, 1933. <sup>8</sup> Ю. А. Асанов, Н. А. Батов, Сборн. Минерально-сырьевая  
 КМК, Томск, 1933. <sup>9</sup> М. А. Кашкай, Сборн. Материалы по петрографии и гео-  
 Кузнецкого Алатау и Алтая, 1, Изд. АН СССР, 1934. <sup>10</sup> Н. Г. Сумин, Сборн.  
 опы петрографии и минералогии, посвящ. акад. Д. С. Белянкину, 1, Изд. АН СССР,

М. М. ВЕСЕЛОВСКАЯ

О ДРЕВНЕЙШИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ НА РУССКОЙ  
ПЛАТФОРМЕ (ПО ДАННЫМ ГЛУБОКОГО БУРЕНИЯ)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 II 1956)

При изучении естественных выходов архейских кристаллических пород на щитах среди гнейсов и мигматитов иногда встречаются кристаллические известняки, мраморы и доломиты. Они описаны В. И. Лучицким (П. И. Лебедевым<sup>(4)</sup>) из района Украинской кристаллической полосы (Щеватая и Завалье по Бугу, Гнивань и другие места). Кристаллические известняки из Гнивани недавно детально изучены Д. П. Бобровником. Мраморы особенно распространены в архее Сибири (верхняя часть Алдской серии). Они наблюдаются на громадном протяжении от устья р. Тимон до Слюдянки (1700 км), что равно всей длине Скандинавского полуострова<sup>(3)</sup>. Карбонатные породы встречаются в архее Канады главным образом в свите грениль, в археозое Австралии (Адамс, Барлоу, Тиллей (цит. по

Более молодыми являются описанные в последнее время в работе Н. Г. Судовикова<sup>(7)</sup> и ранее многими другими авторами карбонатные породы ладожской формации. По возрасту ладожская формация занимает положение между беломорскими гранитами II группы и карельскими нижнепротерозойскими образованиями<sup>(7)</sup>).

По данным глубокого бурения ни в одной из скважин Второго Бурения в западных частях Русской платформы карбонатные породы в докембрии не были встречены (см. многочисленные работы В. П. Флоренского совместно с Т. А. Лапинской и В. С. Князевым за период 1951—1955 г. А. Г. Завидоновой и М. М. Веселовской, 1952 г. и др.). При работе (совместно с А. И. Педашенко) по изучению докембрия опорных скважин западной части разреза зубово-полянской скважины, расположенной в западной части Токмовского свода. Только в этой скважине в докембрии обнаружены доломиты.

Под нижнекембрийскими отложениями на глубине 1440 м в зубово-полянской скважине залегает 45-метровая толща красно-бурых сильно окисленных песчаных пород с обломками и гальками измененного в результате выветривания гнейса, относимая И. Е. Постниковой<sup>(6)</sup> к рифею. Под рифейскими образованиями на глубине 1485,1 м наблюдается небольшой (2,4 м) прослой милонитизированной породы (милонит гнейса?), и под нею залегают доломиты (см. рис. 1), пересеченные кварцевыми и реже кварцево-полевошпатовыми жилами. Доломиты подстилаются весьма пестрой по составу пачкой, состоящей из перемежающихся прослоев хлоритизированных и биотитизированных кварцевых амфиболитов с зернами гематита, милонитов гнейса? и доломитово-хлоритовых и хлоритово-кварцевых сланцеватых пород, пересеченных жилами карбоната, хлорита и кварца. Мощность всей пачки 6,4 м.

Под доломитами и пестрой пачкой на глубине 1499,5—1434,4 м залегают типичные нижнеархейские микроклинизированные плагиогнейсы. Их пересекают жилки карбоната, хлорита, изредка эпидота. Иногда они милонитизированы. Эти гнейсы, так же как и вышеописанные породы, в сильнейшей степени катаклазированы, что сказывается в появлении волни-

ния кварца и в том, что одни части зерен плагиоклаза сдвинуты относительно других и, главное, в появлении милонитизированных пород. Внешне доломиты серые, иногда зеленоватые, местами красновато-бурые, окрашенные окислами железа породы, часто пересеченные белыми и желтыми жилками кварца, а также кварца и альбита\* и темнозелено-серыми хлоритовыми жилками мощностью от 0,1 до нескольких сантиметров.

Под микроскопом (см. рис. 2) текстура породы определяется большей частью как беспорядочная, изредка как слоистая. Основная масса породы состоит из разнозернистого карбоната, размер зерен которого колеблется от 0,02 до 0,5 мм. Карбонат зерен большей частью некристаллический, иногда ромбовидный. В зернах наблюдается тупая для доломита зонарная текстура (см. рис. 3). В единичных случаях среди разнозернистого карбоната (содержание которого в отдельных образцах колеблется от 50 до 75%) наблюдаются участки, сложенные микронистым карбонатом; они округлые, вытянутые, размер их колеблется от 0,1 до 2 мм. Окраска в шлифе образцов где они встречаются, 25%. Может быть, это своеобразные метаморфические образования, может быть, следы присутствия какой-либо аутогенной.

Хлорит присутствует во всех образцах, он слабо плеохроирует и плеохроизм его изменяется от бледнозеленого до бесцветного. Интерференционная окраска серая. Хлорит встречается в виде отдельных островков, расположенных беспорядочно, иногда как бы окаймляющих зерна карбоната, а также располагается параллельно, подчеркивая слоистую

структуру, а также заполняет жилки; в более крупных жилках наблюдается и двух видов: в основной своей массе он такой же, как описанный выше, но среди него наблюдаются округлые, реже угловатые образования размером от 0,015—2 мм, сложенные хлоритом того же цвета, окаймленные гидроокислами железа. Интерференционная окраска в скрещенных николях лиловая. Содержание хлорита колеблется от образца к образцу от 10 до 20%, а в некоторых до 35%.

В некоторых образцах встречаются зерна и агрегаты гематита размером от 0,1 до 3,0 мм. Содержание колеблется от 0 до 5%. Во всех шлифах наблюдаются неравномерно распределенные неправильные образования и агрегаты, сложенные гидроокислами железа. В некоторых случаях зерна карбоната окружены гидроокислами железа. В отдельных случаях (шлифы 4304

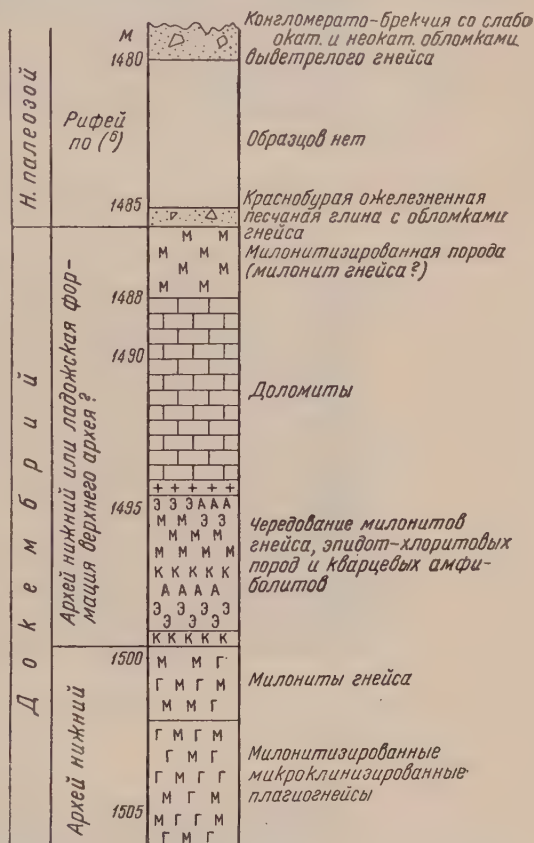


Рис. 1. Схематический разрез зубово-полянской скважины, 1 : 100

В связи с деформацией зерен полевых шпатов они не могли быть измерены на овальном столике; показатели преломления их  $N_{g1} = 1,540 \pm 0,002$ ,  $N_{p1} = 1,537 \pm 0,002$ .



и 4300) встречаются кластические зерна кварца размером 0,01—1 мм, битые трещинами. Содержание его колеблется от единичных зерен до

В некоторых шлифах встречаются жилки чистого, не окрашенного ги-о окислами железа карбоната, разнотернистого кварца, изредка альбита, а же хлорита. Иногда жилки отсутствуют в шлифах, иногда занимают 10—3

В табл. 1 приводятся химический анализ изученного доломита и тинный анализ кремнистого известковистого доломита (<sup>9</sup>). Как видно данных таблицы, анализ древнего доломита сходен с анализом обычного доломита Русской платформы. Обилие кремнезема в древнем доломите

Таблица 1

Химический анализ докембрийского доломита из зубово-полянкой скважины (обр. 4295 с глубины 1448—1494,5 м) \* и доломита серпуховского яруса западного крыла Подмосковного бассейна

Компоненты	Зубова Поляна		Подмосковный бассейн
	вес. %	мол. колич.	вес. %
SiO <sub>2</sub>	13,00	216	15,19
TiO <sub>2</sub>	0,24	003	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	046	2,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,72	048	1,02
FeO	0,32	004	—
MnO	1,06	015	0,03
MgO	18,58	461	17,17
CaO	21,10	376	25,99
Na <sub>2</sub> O	0,08	002	—
K <sub>2</sub> O	0,25	003	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	сл.	—	—
SO <sub>3</sub>	не опр.	—	0,06
П.п.п.	33,25	—	—
CO <sub>2</sub>	не опр.	—	37,38
Cl	0,17	—	—
Сумма	100,46		100,10
H <sub>2</sub> O	0,58	—	1,06

\* Аналитик М. Г. Шаповалова.

До последнего времени возраст доломитов определялся как нижнеархейский, но недавно В. П. Маслов нарушил в одном из шлифов (№ 4308) остатки неопределимой фауны (рис. 4). В связи с этим доломиты и связанные с ними кварцевые амфиболы и милониты, повидимому, следует идентифицировать с более молодыми верхнеархейскими образованиями, может быть, ладожской формации, а подстилающие их плагинейсы относить к нижнему архею.

Выражаю глубокую благодарность проф. Б. М. Куплетскому за просмотр шлифов и ценные указания.

Поступило  
22 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Бобровник, Зап. Минерал. общ., 82, в. 4, 302 (1953).
- <sup>2</sup> М. М. Велювская, А. Г. Завидонова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1954).
- <sup>3</sup> Д. С. Коржинский, Архейские мраморы Алданской плиты и проблема фаций Бинности, 1936.
- <sup>4</sup> П. И. Лебедев, Петрография Украины, Изд. АН СССР, 1955.
- <sup>5</sup> В. И. Лучицкий, Зап. Киевск. общ. естеств., 27, в. 2 (1927).
- <sup>6</sup> И. С. Посткова, Литология, стратиграфия, тектоника и возможная нефтеносность докембрийских Рязано-Пачелмского прогиба, Автореферат, ВНИИ, 1955.
- <sup>7</sup> Н. Г. Судок, Тр. лабор. докемб., в. 4 (1954).
- <sup>8</sup> М. С. Швецов, Петрография осадочных пород 1948.



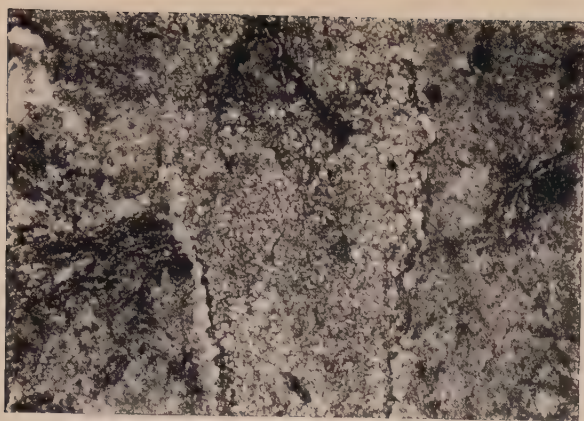


Рис. 2. Zubovo-Полянская скважина на Токмовском своде. Обр. 4305 с глубины 1488—1494,5 м. 20 $\times$ , простой свет. Общий характер докембрийских доломитов

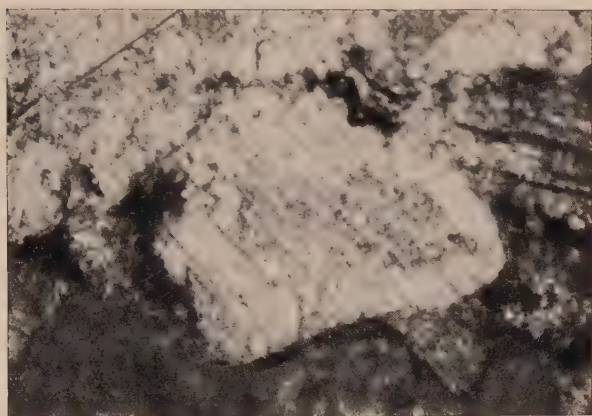


Рис. 3. Zubovo-Полянская скважина на Токмовском своде. Обр. 4297 с глубины 1488—1494,5 м. 150 $\times$ , николи  $\perp$ . Характерное для доломита зональное строение ромбоздров



Рис. 4. Zubovo-Полянская скважина на Токмовском своде. Обр. 4308 с глубины 1488—1494,5 м. 20 $\times$ . Простой свет. Следы фауны в докембрийских доломитах. Среди крупных зерен карбоната каналцы, сложенные микрозенистым карбонатом

Среднее содержание рассеянного битума находится в тесной зависимости от литологического типа пород. Так, повышенное содержание битума приурочено к глинам и углистым глинам (0,19—1,48%) и пониженное — к песчанникам и алевролитам (0,14—0,17%). Лишь в одном образце песчаника Кокпекты его содержание достигает 1,08%. Количество битума также незначительно и достигает 0,06—0,97%, при этом максимальные значения приурочены к бурым углям и углистым глинам. Суммарное содержание битума А и С колеблется от 0,29 до 2,05%, причем наибольшее их количество приходится на бурые угли и углистые глины.

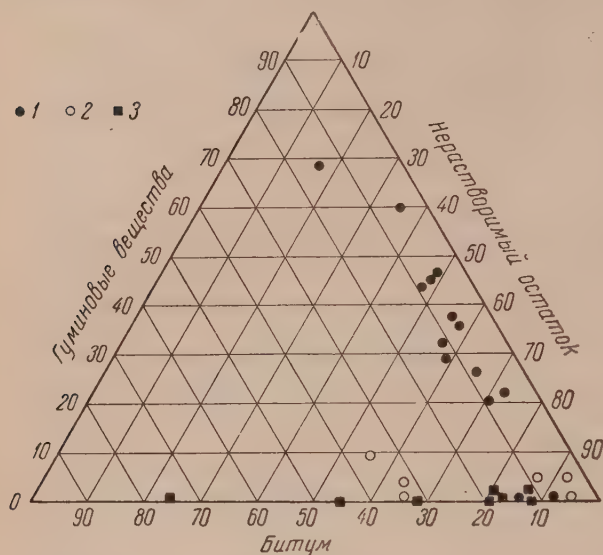


Рис. 1. Групповой состав органического вещества среднеюрских пород Урало-Эмбенской области. 1 — средней юры Доссора, 2 — средней юры Кокпекты и 3 — верхнедевонских отложений Второго Баку (по данным Н. М. Страхова и К. Ф. Родионовой)

Кокпекты резко различается между собой. Как видно из треугольной диаграммы рис. 1, органическое вещество пород Доссора группируется совершенно обособленно вследствие значительного содержания гуминовых веществ, доходящего в балансе до 69%, тогда как в балансе пород Кокпекты количество гуминовых веществ не превышает 10%. Что же касается содержания битумов в органическом веществе среднеюрских пород, то получается обратная картина, а именно, количество их в органическом веществе песчано-глинистых пород Кокпекты доходит до 24—34%, а в органическом веществе пород Доссора оно не превышает 12%. Основной причиной разницы в составе органического вещества и содержания в нем битумов являются неодинаковые условия захоронения органического вещества и дальнейшего его превращения в процессе диагенеза. Интересно, что групповой состав органического вещества пород Кокпекты аналогичен, как видно из диаграммы, таковому из верхнедевонских отложений Второго Баку.

Изучение данных среднего элементарного состава хлороформенного битума А (табл. 1) показало, что битумы глин, углистых глин и песчано-алевролитовых пород Доссора по содержанию углерода и водорода приближаются к битумам углей Кокпекты. Кроме того эти битумы, в свою очередь, приближаются, судя по данным В. А. Успенского (3), к битумам, извлеченным из бурых углей и богхедов, а также к частично извлеченным битумам поддоманиковых мергелей и пашийских алевролитов, которые относятся Н. М. Страховым и К. Ф. Родионовой (4) к угольно-сапропелевому типу. Битум же песчано-глинистых пород Кокпекты по своему элементарному составу приближается к нефтяным битумам, а также к частично извлеченным

Повышенная битуминозность бурых углей и углистых глин может в известной мере объясняться за счет содержания в них смол и восков высших растений.

Нами выявлена также связь между количеством органического вещества и степенью его битуминизации. Наиболее обогащенные органическим веществом породы (бурые угли, углистые глины) содержат 3—5% битуминозных компонентов, в то время как в породах с меньшими концентрациями органического вещества их содержится значительно больше: 6,5—34,6%.

По своему групповому составу органическое вещество пород Доссора и

и битумам доманиковых мергелей и пашийских аргиллитов и мергелей, чья природа которых доказывается в работе М. Н. Страхова и Ф. Родионовой (4). Однако элементарный состав хлороформенного битума образца № 18 глин Доссора указывает на близкое его сходство с элементарным составом нефтяных битумов, от которых он отличается несколько повышенным содержанием неуглеводородных элементов, а именно: С 1,30%; Н 11,85; О+Н+S 6,85%; С/Н = 6,87; С/(О+Н+S) = 11,87; О+Н+S = 1,73. Повидимому, приведенные данные указывают на то,

Таблица 1

Место- рождение	Название породы	С	Н	О+Н+ +S	С/Н	С/Н	
						О+Н+ +S	О+Н+ +S
Доссор	Песчаник . . . . .	75,86	8,48	15,66	8,95	4,84	0,54
	Песчаник с углистыми включениями	79,20	8,32	12,48	9,52	6,35	0,67
	Алевролит . . . . .	75,83	8,07	16,1	9,4	4,71	0,50
	Глина . . . . .	79,81	9,16	11,03	8,71	7,24	0,83
	Глина углистая . . . . .	79,2	9,76	11,04	8,11	7,17	0,88
	Глина углистая с включением бу- рого угля . . . . .	78,36	9,84	11,8	7,96	6,64	0,83
Кокпекты	Уголь . . . . .	78,87	10,83	10,29	7,27	7,66	1,05
	Глина . . . . .	84,57	11,95	3,48	7,08	24,25	3,43
	Песчаник . . . . .	83,37	10,12	6,51	8,23	12,8	1,55

отдельные маломощные глинистые прослои могли быть нефтематеринскими; это тем более вероятно, что условия прибрежно-морских фаций не исключали возможность накопления и сохранения органического материала дальнейшим преобразованием его по нефтяному пути.

При сравнении элементарного состава различных типов пород по разрезам изученных скважин отмечается еще одна существенная закономерность, а именно, битумы глин Доссора и Кокпекты более восстановлены (С 78,36; 77,87; Н 9,16; 11,95%), чем битумы перемежающихся с ними песчаников и алевролитов (С 75,83; 83,37; Н 8,07; 10,12%). Такую закономерность можно объяснить тем, что битумы в песчаниках легче подвергаются процессам вторичного окисления, чем в глинах.

Своеобразный характер битума А находит свое отражение и в его групповом составе (табл. 2).

Таблица 2

Место- рождение	Название породы	Содержание в %			
		масла и петро- лейно-эфирные смолы	бензолные смолы	спирто-бен- золные смолы	асфальтены
Доссор	Глина углистая	25,45	13,7	56,21	4,64
Кокпекты	Уголь . . . . .	26,16	11,87	48,93	13,04
	Глина . . . . .	75,07	22,04	1,67	1,22
	Песчаник . . . . .	66,40	16,51	14,19	2,90

Данные табл. 2 позволяют выделить две резко различные группы битумов. Первая из них, включающая углистую глину Доссора и бурый уголь Кокпекты, характеризуется сильной окисленностью и по количеству кислых компонентов тяготеет к угольно-сапропелевому типу. На треугольной диа-



грамме рис. 2 битумы этой группы располагаются вместе с битумами угленосной толщи нижнего карбона Второго Баку. Вторая группа битумов из глин и песчан

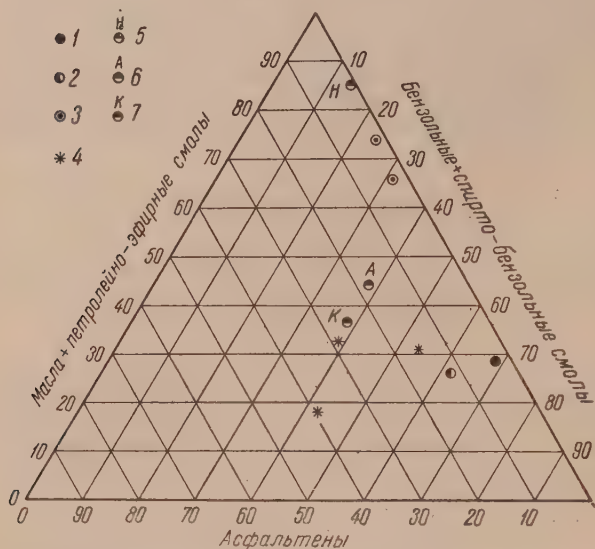


Рис. 2. Компонентный состав хлороформенного битума А среднеюрских пород Урало-Эмбенской области и пород угленосной толщи нижнего карбона Второго Баку. 1 — углистых глин Доссора, 2 — углей Кокпекты, 3 — песчаников и глин Кокпекты, 4 — углей нижнего карбона Второго Баку, 5 — нефть, 6 — асфальт и 7 — кир (Таскудук)

Второй тип битумов занимающий второстепенное место, характеризуется признаками битумов нефтяного ряда, но подвергшихся вторичному окислению.

Эти выводы заставляют предполагать, что превращение органического вещества по нефтяному пути в среднеюрских породах Урало-Эмбенской области было ограниченным.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геолого-разведочный нефтяной институт

Поступило  
23 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Е.-А. Айзенштадт, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 55 (1951). <sup>2</sup> В. В. В. бер, Нефтеносные фации и их роль в образовании нефтяных месторождений, Л. 1947. <sup>3</sup> В. А. Успенский и др., Тр. ВНИИГРИ, нов. сер., в. 28 (1949). <sup>4</sup> Н. М. Страхов, К. Ф. Родионова, Э. С. Залманзон, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 155, геол. сер., № 66 (1955).



В. Ф. КРАЕВ

## ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕССОВЫХ ПОРОД ПРАВОБЕРЕЖНОЙ ЧАСТИ НИЖНЕГО ПРИДНЕПРОВЬЯ В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 16 III 1956)

В результате произведенных инженерно-геологических исследований в правобережной части Нижнего Приднепровья нами установлено, что наблюдаемые изменения различных свойств пород лессового покрова этого района не являются случайными, а подчинены определенным, достаточно четко выраженным закономерностям.

Между лессами, занимающими в разрезах лессового покрова вполне определенное стратиграфическое положение (<sup>1,2</sup>), с одной стороны, и лессовидными суглинками или глинами, с другой, намечаются ощутимые различия.

При сходном минералогическом составе лессы отличаются от лессовидных пород повышенным содержанием неустойчивых минералов (роговая обманка, эпидот, полевые шпаты), их кластогенный материал лучше отдифференцирован и в меньшей степени подвержен вторичным изменениям. Гонкодисперсная составная часть в лессах занимает более подчиненное положение, чем в лессовидных породах, и в ее составе часто преобладают гонкодисперсный кальцит и кварц, тогда как в лессовидных породах она преимущественно представлена глинистыми минералами.

Лессы в сравнении с лессовидными породами характеризуются: более легким гранулометрическим и микроагрегатным составом; меньшей степенью агрегированности частиц; меньшими величинами объемных весов, максимальной молекулярной влагоемкости, числа пластичности, естественной влажности; меньшими величинами показателей размокания и набухания; большими значениями показателей пористости и коэффициентов фильтрации; четко выраженными просадочными свойствами.

Представление о характере изменений некоторых основных показателей дает приведенная таблица, в которой использованы обобщенные показатели, вычисленные для каждого литологического и генетического горизонта методом среднеарифметического (см. табл. I).

В порядке возрастания средних величин  $\Delta$ ,  $\delta$ ,  $\omega$ ,  $\omega_m$  и  $M_p$  породы лессовой толщи располагаются в следующей последовательности: лессы второго горизонта (яруса), лессы третьего горизонта, лессовидные породы первого, второго и третьего горизонтов.

Породы первой днепровско-валдайской и второй лихвинско-днепровской ископемых почв» по своим свойствам занимают промежуточное положение между залегающими выше их соответствующими подгоризонтами лессовидных пород и подстилающими подгоризонтами лессов.

Природная плотность грунтов лессового покрова не увеличивается с глубиной, как это обычно принято считать в отношении однородных толщ, а ее изменения подчинены тем же закономерностям. Наиболее рыхлыми высокопористыми являются лессы второго и третьего горизонтов, характеризующиеся одновременно отрицательными величинами показателя уплотнен-

Таблица 1

	Лессы	Лессовидные породы
Микроагрегатный состав (подготовка к анализам: с полной отмывкой воднораствор. солей горячей дистилл. водой)	Преимущественно средние и тяжелые пылеватые суглинки	Преимущественно легкие пылеватые глины
Гранулометрический состав (подготовка к анализам: с обработкой 0,05 н HCl)	Сходен с микроагрегатным. Несколько повышается выход частиц <0,001 мм, гл. обр. за счет уменьшения колич. частиц 0,005—0,001 мм	Заметно увеличив. содерж. глинистых фракций (<0,005 мм) за счет уменьшения колич. частиц 0,05—0,005 мм
Удельный вес $\gamma$	Чаще 2,69—2,70	Чаще 2,70—2,71
Объемный вес $\Delta$	Чаще 1,49—1,62	Чаще 1,76—1,87
Объемный вес скелета $\delta$	Чаще 1,35—1,46	Чаще 1,56—1,59
Пористость $n$ , %	Чаще 45—50	Чаще 40—43
Естественная влажность $w$ , %	Обычно <13	Обычно >15
Максим. молекул. влагоемкость $w_m$ , %	<14	>14,5
Число пластичности $M_p$	<12	>15
Показатель уплотненности $K_d$	Чаще <—0,15	Чаще >0,40
Коэфф. относит. просадочности $r_m$ (при $p=3 \text{ кг/см}^2$ )	Чаще 0,050—0,090	Чаще <0,020

ности  $K_d$ <sup>(3)</sup>; несколько меньшими величинами пористости характеризуются породы соответствующих горизонтов «ископаемых почв», далее в порядке убывания средних величин пористости и увеличения значений показателя уплотненности  $K_d$  следуют лессовидные породы первого, второго и третьего горизонтов.

Аналогичная картина наблюдается и в отношении изменения просадочных свойств пород лессового покрова, характер которых в большинстве случаев определяется изменениями величин пористости. В соответствии с данными 250 определений, по степени величин деформируемости при замачивании породы лессовой толщи располагаются в следующем порядке (от более просадочных к слабо деформируемым): лессы второго горизонта, породы днепровско-валдайской «ископаемой почвы», лессы третьего горизонта, породы лихвинско-днепровской «ископаемой почвы»; далее следуют слабо просадочные и непросадочные лессовидные породы первого, второго и третьего горизонтов.

Естественно, что литологические и другие особенности, а также изменения инженерно-геологических свойств отдельных элементов лессовой толщи района должны быть обусловлены некоторыми различиями в условиях их образования и дальнейшего существования.

Сравнительно удовлетворительное объяснение различных свойств, в том числе и просадочных, для лессовых пород исследуемой территории может быть получено на основе предложенной нами схемы возможного образования лессового покрова района <sup>(2)</sup>. Наиболее просадочными элементами лессовой толщи являются лессы и связанные с ними постепенными переходами горизонты «ископаемых почв» (чаще всего мы имеем дело с низами этих горизонтов), в образовании которых эоловому фактору принадлежала главная роль; лессовидные суглинки или глины района, образовавшиеся из эолового мелкозема, но при одновременном энергичном воздействии процессов делювиальной переработки, абляции и химического выветривания, характеризуются сравнительно плотным сложением и большей степенью выветрело-

ти, что в значительной мере снижает их способность к деформациям при амачивании.

Увеличение общих величин просадочности лессовой толщи в узкой прирежной полосе Днепра и лиманов, связанное с увеличением мощности наиболее просадочных элементов толщи — лессов и преобладанием в ее составе более легких суглинков, обусловлено влиянием имевших здесь место непрерывных процессов местного навевания ветровым и конвекционным путем.

Непросадочными будут породы замкнутых понижений: подов и просадочных блюдеч. Первые из них являются унаследованными формами дочетвертичного рельефа, образовавшимися на месте отдельных участков прежней гидрографической сети, вторые, более мелкие, образовались в результате процессов самоуплотнения лессовых пород вследствие более интенсивного протачивания поверхностными водами пониженных элементов микрорельефа.

Поступило  
18 VIII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Вознесенский, ДАН, 95, № 3 (1954). <sup>2</sup> В. Ф. Краев, ДАН, 03, № 3 (1955). <sup>3</sup> В. А. Приклонский, Сборн. Вопр теорет. и приклад. геологии, № 2 (1947).

О. А. РАДЧЕНКО и Л. С. ШЕШИНА

## О ПЕРВИЧНОМ ТИПЕ НЕФТИ В ПЕРИОД ФОРМИРОВАНИЯ НЕФТЯНОЙ ЗАЛЕЖИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 23 I 1956)

Одной из самых важных и вместе с тем наиболее дискуссионных сторон проблемы генезиса нефти является вопрос о первичном типе нефти в период ее аккумуляции в залежь.

Согласно воззрениям одних исследователей (<sup>1-4</sup>), первичным типом считаются *н е ф т и т я ж е л ы е*, в то время как нефтям легким, малосмолистым приписывается вторичное образование за счет воздействия термических или каталитических факторов. Асфальтово-смолистые компоненты нефтей этими исследователями толкуются как остатки не превращенного в нефть материнского вещества, и только для случаев субаэрального выветривания допускается (и то не всеми) возможность вторичного окисления и осмоления.

Другое направление, наиболее распространенное и нашедшее геохимическое обоснование в работах последних лет (<sup>5-7</sup>), признает первичным типом относительно *л е г к и е*, *м а л о с м о л и с т ы е* *н е ф т и*, генетически связанные с наиболее миграционно-способной, в основном углеводородной, частью битуминозных компонентов (битумоенов) рассеянного органического вещества пород. Допуская для катагенной зоны вероятность медленной деструкции нефти, сторонники этого направления связывают образование тяжелых малт с окислительным превращением легких нефтей в зоне гипергенеза — сначала в анаэробных, затем, вблизи дневной поверхности, в аэробных условиях. Одним из следствий окислительного преобразования, согласно этим воззрениям, является обогащение нефти асфальтово-смолистыми компонентами вторичного генезиса. Частный случай такого окисления представляет процесс осернения нефтей.

Авторы настоящей заметки, придерживающиеся представления о первичности легких, малосмолистых нефтей, в ходе своей работы по геохимии порфиринов нашли новые данные, подкрепляющие аргументацию этих представлений, основанную на изучении характеристики соотношений в свойствах и условиях залегания легких и тяжелых нефтей.

Исследуя ряд нефтей и твердых битумов из различных нефтеносных областей Советского Союза, авторы обнаружили, что обогащение тех и других порфиринами наблюдается в форме ванадиевых комплексов, причем с достаточной убедительностью была показана связь ванадиевых порфиринов с сернистыми битумами (<sup>8,9</sup>).

Генезис пикелевых порфиринов, часто встречающихся в нефтях, которые видимо, не испытали вторичных изменений под воздействием агентов зоны гипергенеза, остается пока менее ясным. Весьма вероятной кажется первичная связь их с остатками продуктов преобразования биокатализаторов нефтематеринских организмов.

В свете такого понимания авторы сочли интересным изучение характера порфиринов в рассеянном органическом веществе осадочных пород.

Не вдаваясь в изложение всех полученных данных, мы остановимся здесь



лько на некоторых вопросах, представляющих интерес в свете рассматриваемой проблемы.

В рассеянном органическом веществе пород были найдены те же металпорфириновые комплексы — ванадиевые и никелевые, что и в нефтях других битумах. Точно так же были обнаружены приуроченность ванадиевых порфиринов к осерненным объектам и независимость присутствия никелевых комплексов от степени осерненности соответствующего носителя порфиринов. Значительное различие, однако, наблюдалось в характере распределения порфиринов по фракциям битуминозных компонентов: если ванадиевые комплексы оказались, как и в нефтях, приуроченными к асфальто-смолистой их части, то комплексы никелевые, встречающиеся в нефтях исключительно в масляной фракции, здесь распределяются по всем фракциям группового состава. Так, при спектрофотометрической характеристике нескольких образцов пород из девонских отложений Урало-Волжья, отличавшихся одновременным присутствием значительных количеств ванадиевых и никелевых порфиринов, по типу кривых было установлено наличие последней формы не только в маслах, но и в смолах асфальтенах.

Детально изучен был образец ламинаритовой глины из докембрийских отложений Ленинградской обл., содержащий одни только никелевые порфирины. При экстракции хлороформом в аппаратуре Сокслета получено 1,06% вязкой красновато-коричневой массы следующего группового состава (в процентах): масел 50,8; смол бензольных 26,2; смол спирто-бензольных 11,2; асфальтенов 13,7.

Содержание порфиринов по фракциям составляло 1,33% в маслах, 0,20% бензольных и 0,38% в спирто-бензольных смолах, 0,97% в асфальтенах.

Самый факт отсутствия никелевых порфиринов в асфальто-смолистой части нефтей и твердых битумов при наличии их в соответствующих фракциях битумогенов показывает, что в процессе аккумуляции нефти залежь принимали участие только порфирины в масляной части породных.

Это является хотя и косвенным, но достаточно убедительным аргументом в пользу представления, что асфальто-смолистые компоненты битумогенов не выносились из нефтематеринской породы как таковые в процессе формирования нефтяной залежи или, во всяком случае, не добывались до залежи, что, в свою очередь, подкрепляет представление об относительно легком, малосмолистом, первичном типе нефти.

Изложенные данные и соображения приводят далее к выводу, что если никелевые порфирины асфальто-смолистой части не доходят до залежи, то и ванадиевые не могут быть допущены к миграции. Следовательно, генезис ванадиевых порфиринов в нефтях, т. е. первичная генетическая связь их с ванадиевыми порфиринами материнских битумогенов, поскольку в нефтях этот тип порфириновых комплексов почти целиком сосредоточивается в асфальто-смолистой части. Так как термическая устойчивость металлокомплексов обоих типов порфиринов одного порядка, как было доказано авторами в ряде специально оставленных экспериментов (в условиях выветривания устойчивость никелевых комплексов, уступает таковой комплексов ванадиевых), нет оснований ожидать различия в их поведении при аккумуляции нефти в залежь. Отсюда вытекает, что внедрение ванадиевых порфиринов и парагенетически связанное с этим процессом осернение нефти должно было происходить в залежи.

Если и может быть допущена примесь смолистых компонентов (в том числе порфиринов и сернистых соединений) к углеводородам при их аккумуляции в залежь, то, очевидно, лишь в форме относительно низкомолекулярных веществ и в незначительном количестве, тем более, что даже в случае выноса высокомолекулярных смол из нефтематеринской породы они должны были задерживаться породами в результате явлений адсорбции в процессе миграции нефти по капиллярам и трещинам.

Полученные авторами результаты, помимо использования их в рассмотренном выше плане, могут найти также диагностическое применение в практике битуминологических исследований как признак отличия нафтоидовых выветров от битумов-нефтяного и возгонного происхождения. Можно предполагать, что по самым условиям образования выветры должны обладать близким к материнским битумогенам составом и, если последние содержали никелевые порфирины, то они должны также характеризоваться наличием последних не только в масляной, но и в асфальтово-смолистой части.

Дальнейшие работы по исследованию порфиринов горючих ископаемых могут способствовать освещению еще многих вопросов в проблеме геохимии нефти.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геолого-разведочный нефтяной институт

Поступило  
19 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Л. Стадников, Происхождение углей и нефти, 1937. <sup>2</sup> А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти. 1949. <sup>3</sup> В. Brooks, Bull. Am. Ass. Petr. Geol., № 3 (1936). <sup>4</sup> D. C. Barton, J. Inst. Petr. Techn., 20, № 125, 205 (1934). <sup>5</sup> В. А. Успенский, О. А. Радченко, К вопросу генезиса типов нефтей, 1947. <sup>6</sup> В. А. Успенский, О. А. Радченко, Нефт. хоз., № 8 (1954). <sup>7</sup> Н. Б. Вассоевич, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 83 (1955). <sup>8</sup> О. А. Радченко, Л. С. Шешина, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 83 (1955). <sup>9</sup> О. А. Радченко, Л. С. Шешина, ДАН, 105, № 6 (1955).

Е. И. СЕМЕНОВ, Э. М. БОНШТЕДТ-КУПЛЕТСКАЯ, В. А. МОЛЕВА  
и Н. Н. СЛУДСКАЯ

# ВИНОГРАДОВИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 XII 1955)

При изучении щелочных пегматитов Кольского полуострова (Ловозер-  
ий и хибинский массивы) одним из авторов (Е. И. Семеновым) в 1950 г.  
был обнаружен белый игольчатый минерал, предварительное исследование  
которого не позволило отождествить его с каким-либо изве-  
стным минералом. Детальное изучение свойств белого иголь-  
чатого минерала, произведенное Е. И. Семеновым совместно  
Э. М. Бонштедт-Куплетской (гониометрия), В. А. Молевой  
(химические анализы) и Н. Н. Слудской (рентгенометрия),  
показало, что он является новым минералом — водным сили-  
катом титана и натрия. Этот новый минерал назван виногра-  
довитом — в честь выдающегося советского геохимика акаде-  
мика Александра Павловича Виноградова.

Виноградовит обычно находится в виде тонкоигольчатых и  
правильной формы агрегатных тонковолокнистых выделе-  
ний размером до 5 см. Часто встречаются также сферолиты  
и веерообразные сростки виноградовита диаметром до 1 см.  
Встречаются также друзы натролита в пегматитах г. Непха-  
ловград. Виноградовит образует мельчайшие (доли сантиметра) при-  
зматические кристаллы, вытянутые по оси  $c$  и таблитчатые  
по  $b$  (010). На одном конце кристаллы ограничены двумя гранями под  
углом  $\sim 65^\circ$  друг к другу (см. рис. 1). В сферолитах и лучистых сростках

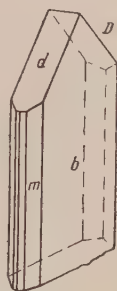


Рис. 1. Кри-  
сталл вино-  
градовита

Таблица 1  
Поларные координаты наблюдавшихся кристалло-  
графических форм виноградовита

Индексы	Число измерений	Колебания измерения		Вычисленные	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
010	8	—	—	0°00'	90°00'
110	5	39°42'— 41°49'—	—	40°18'	90°00'
410	2	70°58'— 73°40'	—	73°34'	90°00'
101	3	—	33°54'— 34°29'—	90°00'	34°15'
$\bar{1}01$	2	—	29°59'— 37°39'	90°00'	31°22'

обычно за-  
мечено за-  
мерить обе  
границы го-  
ловки, углы  $\rho$  которых, несомненно, различ-  
ны. Это показывает, что виноградовит является минералом моноклинным,  
с небольшим отклонением от ромбической сингонии. На основании изме-  
рений лучшего кристалла угол моноклинности  $\beta$  оказался равным  $91^\circ 58'$ ;



измерение другого кристалла приводит к значению  $\beta = 92^\circ 42'$ . На мон-клинный псевдоромбический характер кристаллов виноградовита указыв-ют и результаты рентгеноструктурного исследования по методу Лауэ.

Результаты кристаллографических измерений виноградовита приведен в табл. 1. На основании измерений вычислено ориентировочное отноше-ний осей  $a:b:c = 1,18:1:0,76$ ;  $\beta = 91^\circ 58'$ .

Кристаллы виноградовита бесцветны, прозрачны, имеют стеклянны блеск. В агрегатах волокнистый виноградовит имеет белую окраску. Минера хрупкий. Излом неровный. Твердость около 4. Спайность совершенная по (010). Перед паяльно-трубкой легко плавится в голубовато-серый непро-зрачный шарик. Судя по кривой нагревания температура плавления виноградовита около  $800^\circ$ . Удельный вес 2,878.

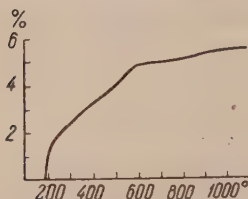


Рис. 2. Кривая обезвожи-вания виноградовита

Виноградовит — минерал оптически двусосный отрицательный,  $2V = -41^\circ$ ;  $N_g = 1,775$ ;  $N_m = 1,770$ ;  $N_p = 1,745 \pm 0,004$ ;  $N_g - N_p = 0,030$ ; удлинение положительное;  $cN_g = 7^\circ$ .

Плоскость оптических осей  $\perp$  (010). Иногда слабо плеохроирует от коричневатого (по  $N_g$ ) до бесцветного (по  $N_p$ ). Дисперсия оптических осей  $r > v$ . Иногда наблюдается двойное лучепреломление по (010).

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаеграммам двух про-анализированных химически образцов виноградовита, приведены в табл. 2. Имеющиеся дебаеграммы пяти образцов виноградовита из других райо-нов аналогичны приведенным. Никаких аналогов из числа известных ми-нералов для виноградовита по дебаеграммам не устанавливается.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаеграммам виноградовита

№№ п. п.	г. Тактарвум- чоор		г. Непха		№№ п. п.	г. Тактарвумчоор		г. Непха	
	<i>I</i>	<i>d</i> в Å	<i>I</i>	<i>d</i> в Å		<i>I</i>	<i>d</i> в Å	<i>I</i>	<i>d</i> в Å
1	4	5,86	4	5,83	16	2	1,707	1	1,705
2	3	4,47	2	4,45	17	3	1,667	1	1,667
3	—	—	1	3,51	18	8	1,614	8	1,618
4	10	3,21	10	3,20	19	7	1,558	6	1,562
5	10	3,07	10	3,05	20	7	1,494	6	1,494
6	7	2,72	7	2,71	21	2	1,455	—	—
7	6	2,56	6	2,58	22	7	1,434	6	1,438
8	6	2,48	7	2,47	23	2	1,383	1	1,384
9	4	2,42	3	2,42	24	4	1,339	1	1,337
10	1	2,22	1	2,25	25	1	1,288	2	1,287
11	4	2,14	2	2,13	26	1	1,250	—	—
12	3	2,07	2	2,07	27	3	1,200	—	—
13	4	2,00	2	2,00	28	1	1,127	—	—
14	3	1,946	2	1,946	29	1	1,100	—	—
15	2	1,736	4	1,734	30	1	1,069	—	—

Полученная А. С. Скрипкиной кривая обезвоживания виноградовита (см. рис. 2) показывает, что вода из этого минерала выделяется, в основном в интервале  $200-500^\circ$  и имеет, вероятно, цеолитный характер.

Виноградовит растворяется в кислотах при нагревании. Результаты химических анализов минерала приведены в табл. 3.

Волокнистый виноградовит из пегматита г. Маннепахк содержит, данным химического исследования, 3,52%  $Nb_2O_5$ . Присутствие ниобия ус-новлено рентгеноспектральным анализом и в некоторых других образц-



нерала. Количественным спектральным анализом (А. С. Дудыкина) игольчатом виноградовите установлено содержание 0,08% BeO. Согласно количественным определениям, содержание окиси бериллия в сферовом и пластинчатом виноградовите достигает 0,2%.

Спектральным анализом в минерале также констатировано присутствие Fe, Mn, Sr, Ga, Zr (слабые линии).

При сравнении двух приведенных результатов химических анализов виноградовита (из Хибин и Ловозера) обращает на себя внимание достаточно хорошая их сходимость.

Пересчеты результатов этих анализов приводят к следующей ориентировочной формуле:  $_{15}Ti_4 AlSi_6O_{24} \cdot 3H_2O$ . Кристаллохимическая роль алюминия неясна.

Вероятнее, что он играет ту же роль, что и титан. В виноградовите довольно широко проявлены и другие изоморфные замещения, кроме замещения титана (или кремния) алюминием. Титан иногда в значительной степени замещен ниобием; бериллий, повидимому, способен замещать в этом минерале кремний или алюминий.

По своим оптическим свойствам, удельному весу и качественному составу виноградовит несколько сходен с мурманитом, однако он существенно отличается от мурманита низким содержанием Fe, Mn, Zr, Nb, высоким содержанием кремнезема и способом образования (из гидротермальных растворов, а не при изменении ломоносавита).



Рис. 3. Игольчатые выделения виноградовита в натролите (белый). Без анализатора. 46 X

Виноградовит имеет в пегматитах нефелиновых сиенитов Ловозерского Хибинского массивов сравнительно широкое распространение: он встречается до сих пор в 12 различных пегматитах на горах Непха, Куфтеньон, Кукисчорр, Карнасурт, Маннепахк (Ловозеро), Тахтарвумчорр, Кукисчорр (Хибины). Эти пегматиты сечением до 7 X 5 м обычно имеют

Таблица 3

Химические анализы виноградовита

Компоненты	Хибины, г. Тахтарвумчорр		Ловозеро, г. Непха	
	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.
SiO <sub>2</sub>	40,70	0,678	40,83	0,681
TiO <sub>2</sub>	33,60	0,420	35,86	0,448
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,20	0,121	4,88	0,095
MgO	0,36	0,009	0,42	0,010
CaO	1,00	0,018	0,66	0,012
Na <sub>2</sub> O	12,00	0,387	10,39	0,335
K <sub>2</sub> O	1,78	0,038	2,10	0,004
H <sub>2</sub> O <sup>+110°</sup>	4,14	0,533	5,50	0,611
H <sub>2</sub> O <sup>-110°</sup>	0,66			
Сумма	100,44		100,64	

шлифовидную форму. Приконтактная зона пегматитов сложена крупным кристаллическим агрегатом эгирина, нефелина, микроклина, рамзаита, лампрофиллита, эвддалита. В центральной части часто обособляется почти мономинеральная зона натролита или анальцита, в которых находят включения апатита, полилитииона, нептуна, эгирина и др. В пустотах друз натролита или анальцита виноградит иногда образует игольчатые кристаллы, веерообразные сростки или сферолиты.

В приконтактной зоне виноградит обычно встречается в виде псевдоморфоз по рамзаиту и лампрофиллиту или в виде волокнистых и пластинчатых оторочек вокруг кристаллов этих минералов.

Виноградит является характерным гидротермальным минералом щелочных пегматитов, образующимся при замещении ранних титановых минералов или при выпадении из гидротермальных растворов. Иногда для виноградита отмечаются признаки замутненности, измененности. Вероятно, этот минерал подвергается в поверхностных условиях лейкоксенизации.

Поступило  
26 XII 1955

Л. Б. ЛЕВИНСОН и Р. А. ТОХТАМЫСОВА

## ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗВИВАЮЩИХСЯ МОТОРНЫХ КЛЕТОК СПИННОГО МОЗГА БЕЛОЙ МЫШИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 21 I 1956)

Изучение гистохимии развивающихся нервных клеток в связи с изменением особенностей функции центральной нервной системы на разных стадиях развития организма должно дать возможность выявить связи отдельных сторон обмена веществ со специфической функцией нервных клеток. Рассмотрение с точки зрения функциональной гистохимии мотонейронов спинного мозга и чувствительных клеток спинального ганглия зародыша крысы показало, что в связи с изменением характера функции на 7 день развития моторные и чувствительные клетки системы спинного мозга приобретают способность откладывать в цитоплазме гликоген, в них увеличивается концентрация РНК и происходит относительное увеличение гистона в составе белков протоплазмы (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

В настоящей работе изучались нуклеиновые кислоты (РНК и ДНК), гликоген и глутатион в моторных клетках передних рогов спинного мозга белой мыши на разных стадиях зародышевого и послезародышевого развития.

Для выявления РНК применялся метод Браше, ДНК — реакция Фельмана, гликогена — реакция А. Л. Шабадша (<sup>8</sup>), глутатиона — реакция Евремона и Фредерика (<sup>9</sup>). Изучались моторные клетки поясничного отдела спинного мозга на 10 день развития белой мыши, когда зародыш еще неподвижен, на 20 день — зародыш подвижен и отвечает на раздражение, у новорожденных мышей, у мышей через 15 дней после рождения (уже прозревших) и, наконец, у взрослых мышей.

В сером веществе спинного мозга 10-дневного зародыша мыши в области задних передних рогов лежат группы довольно крупных веретеновидных клеток, в дальнейшем развивающихся в мотонейроны.

Цитоплазма их интенсивно окрашивается пиронином, т. е. содержит РНК, поскольку метод Браше показал, что базофилия цитоплазмы и ядрышек мотонейронов полностью определяется РНК. После обработки срезов рибонуклеазой пиронин не окрашивает ни протоплазмы, ни ядрышек. Окраска протоплазмы диффузна и равномерна, тигроидное вещество еще не образовалось.

У 20-дневной мыши интенсивность окраски пиронином цитоплазмы и ядрышек снижается, причем на этой стадии развития уже формируется тигроид, большие треугольные, удлиненные глыбки которого равномерно распределены по всей цитоплазме.

У новорожденной мыши мотонейроны по размеру и форме почти не отличаются от мотонейронов 20-дневного зародыша, интенсивность же окраски пиронином значительно снижается. Между двумя изучаемыми стадиями развития организма мыши проходят лишь одни сутки. Это дает основание предположить, что снижение концентрации РНК обусловлено возросшей подвижностью животного и усилением функциональной активности нервной системы и, в частности, мотонейронов.



На падение интенсивности реакции на РНК в мотонейронах новорожденных крысят указывает А. А. Жирнова (2).

У 15-дневной белой мыши мотонейроны становятся больше, количество и размер глыбок тигроида увеличивается. Интенсивность реакции на РНК несколько усиливается и в дальнейшем, как показало изучение спинного мозга взрослой мыши, существенно не меняется.

При изучении гистохимии нервных клеток на разных стадиях онтогенеза организма мы уже второй раз сталкиваемся с таким явлением, когда при усилении функциональной активности нервной системы концентрация РНК в цитоплазме и ядрышках нервных клеток в одних случаях увеличивается, в других уменьшается в зависимости от этапа развития организма. На 4 день развития эмбриона курицы, в связи с началом функционирования мотонейронов, концентрация РНК в них снижается, а на 7 день после образования рефлекторной дуги увеличивается. Как описано у белой мыши после усиления функциональной активности мотонейронов, в связи с увеличением подвижности после рождения, концентрация РНК снижается, а на 15 день, когда мышь прозревает, переходит к смешанному питанию и в связи с этим резко возрастает ее подвижность, концентрация РНК в мотонейронах увеличивается.

Как можно предположить, в обоих случаях происходит трата РНК в связи со специфической функцией нервных клеток, но в одном случае трата РНК не покрывается за счет синтеза, а в других в связи с потребностями организма рефлекторно стимулируется синтез РНК в таких размерах, что концентрация ее в цитоплазме и ядрышке увеличивается.

Интенсивность реакции Фельгена и распределение ДНК в ядрах моторных клеток спинного мозга мыши меняются в процессе развития организма.

У 10-дневного зародыша ядра мотонейронов спинного мозга заполнены мелкими зернышками ДНК. Кроме того, несколько более крупных глыбок лежат около ядрышка или близ оболочки ядра.

В дальнейшем, в ядрах мотонейронов 20-дневного зародыша и особенно новорожденных мышей, количество как мелких, так и крупных зерен ДНК значительно уменьшается, но через некоторое время ДНК вновь начинают накапливаться: ядра моторных клеток 15-дневного зародыша и взрослые мыши содержат значительно большее количество ДНК.

Таким образом, количество ДНК в ядрах мотонейронов уменьшается начиная с 10 дня развития до рождения, а затем вновь увеличивается.

Гликоген в большом количестве обнаруживается в белом веществе спинного мозга 10-дневного эмбриона в виде глыбок неправильной формы. Особенно много его по краю белого вещества. В сером веществе отдельные глыбки гликогена лежат между клетками. В моторных клетках гликоген не обнаруживается.

В цитоплазме моторных клеток спинного мозга 20-дневного зародыша выявляется много гликогена в виде мелких глыбок и зерен.

Интересно отметить, что относительное количество гликогена в разных моторных клетках различно. В дальнейшем (15-дневная и взрослая мышь) интенсивность реакции на гликоген несколько снижается.

В моторных клетках спинного мозга 10-дневного эмбриона глутатион обнаружен в цитоплазме и ядре, причем в ядре реакция слабее, чем в цитоплазме. У 20-дневных зародышей и особенно у новорожденных мышей реакция на глутатион становится значительно слабее. На уменьшение интенсивности реакции на глутатион к окончанию зародышевого развития крысы указывает А. А. Жирнова (2); сходные данные биохимическим методом получил Хидетаке (3) у зародышей курицы. У 15-дневных и взрослых мышей интенсивность реакции возрастает и глутатион достаточно четко выявляется в цитоплазме, ядре и ядрышке (7). Глутатион, как известно, участвует в основных процессах обмена веществ, поскольку сульфгидрильные группы входят в состав ряда важных клеточных ферментов (4). Относительное уменьшение количества глутатиона к концу зародышевого развития по сравнению с ра-



ними стадиями, повидимому, связано с уменьшением интенсивности роста организма к этому времени.

Функциональная гистохимия глутатиона еще мало разработана, и изучение гистохимии этого важнейшего соединения весьма необходимо.

Дальнейшее повышение интенсивности реакции на глутатион можно поставить в связь со значительным повышением функциональной нагрузки моторных клеток передних рогов спинного мозга во время послезародышевого развития организма.

Резюмируя полученные нами данные, можно сделать следующий основной вывод. На разных этапах онтогенеза белой мыши содержание ряда биологически важных соединений (РНК, ДНК, гликоген, глутатион) в моторных клетках передних рогов спинного мозга меняется.

В ряде случаев эти изменения можно связать с изменениями характера и интенсивности функционирования нервной системы. В некоторых случаях этого пока сделать не удастся, повидимому, вследствие недостаточной разработки проблем возрастной физиологии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Волохов, Закономерности онтогенеза нервной деятельности, Изд. АН СССР, М., 1951. <sup>2</sup> А. А. Жирнова, Морфологические и гистохимические изменения в моторных клетках грудного отдела спинного мозга и в пирамидных клетках двигательной области коры больших полушарий крысы на различных этапах онтогенеза, Тезисы кандидатск. диссертации, М., 1955. <sup>3</sup> Х. С. Коштыянец, Основы сравнительной физиологии, 1, Изд. АН СССР, М., 1950. <sup>4</sup> Х. С. Коштыянец, Белковые вещества, обмен веществ и нервная регуляция, Изд. АН СССР, М., 1951. <sup>5</sup> Л. Б. Левинсон, Е. В. Ананова, ДАН, 109, № 2 (1956). <sup>6</sup> Л. Б. Левинсон, М. И. Лейкина, ДАН, 109, № 1 (1956). <sup>7</sup> Г. И. Роскин, ДАН, 97, № 4 (1954). <sup>8</sup> А. Л. Шабдаш, Проблемы гистохимического исследования нормальной нервной системы, М., 1949. <sup>9</sup> M. Chèremont, J. Frederic, Arch. de Biol., 54, № 5 (1943).

Н. А. САМОШКИНА

## О РЕГЕНЕРАЦИИ ЭПЕНДИМНОЙ ВЫСТИЛКИ МОЗГОВЫХ ЖЕЛУДОЧКОВ КРОЛИКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 27 II 1956)

Реактивные свойства вспомогательных элементов нервной системы представляют интерес как для гистологии, так и для патологии. Изучению эпендимной глии посвящено значительное число работ (<sup>1-7</sup>), из которых известно, что она на определенных стадиях развития выполняет функцию росткового слоя. Показано, что эпендима обладает большой пластичностью, ее элементы способны высвобождаться от прежних связей, могут становиться мобильными и, подобно клеткам нейроглии, перемещаться на различные расстояния от исходного пункта (<sup>2</sup>).

Все же процесс регенерации эпендимы у млекопитающих до настоящего времени изучен недостаточно. Известен лишь сам факт способности ее к пролиферации в патологических условиях (<sup>1, 3</sup>). Между тем последовательное изучение реактивных свойств эпендимы представляет несомненный интерес с точки зрения выяснения ее дифференцировки по сравнению с другими глиальными элементами нервной системы.

Реактивность эпендимной выстилки изучалась главным образом в участке, соседнем с местом травмы, которая производилась путем иссечения части верхней стенки левого бокового желудочка размером  $0,5 \times 0,4$  см, латеральнее верхнего продольного венозного синуса. Кроме того, были прослежены реактивные изменения эпендимы на протяжении всей выстилки поврежденного желудочка. Животные убивались через разные сроки после операции, начиная с 30 мин. и до 2 мес.

Параллельно изучалась эпендимная выстилка тех же участков у контрольных животных. Материал фиксирован жидкостью Васюточкина — Бранка, смесью Карнуа, 10% раствором формалина, обработан обычными гистологическими и нейрогистологическими методиками (железный гематоксилин Гейденгайна, азур-II-эозин, Маллори, Ван-Гизон, метод Ниссля, золото-сулемовый метод Рамон — Кахалы и др.).

Наши данные о нормальном строении эпендимы в основном согласуются с литературными. Крупные эпендимные клетки с овальным ядром, бедным хроматином, располагаясь частоколом в один слой, имеют на свободной поверхности реснички (рис. 1, А).

Изменения, наступающие после травмы, начиная с 30 мин. и до суток, характеризуются резким расширением поврежденного желудочка, обширными кровоизлияниями в его полость, а также в прилежащую мозговую ткань. В эпендиме у места травмы обнаруживаются грубые деструктивные изменения, приводящие к гибели клеток при явлениях, пикноза их ядер и к образованию детрита. Резорбция некротических масс в пораженном участке начинается уже через 1 час после повреждения и осуществляется вначале за счет специальных лейкоцитов, а позднее, через 6 час., в пораженном участке появляются лимфоциты и полибласты, которые, превращаясь в макрофаги, участвуют в фагоцитозе.

Указанные выше изменения более резко выражены непосредственно

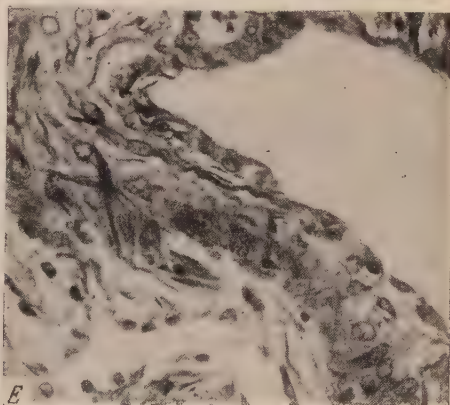
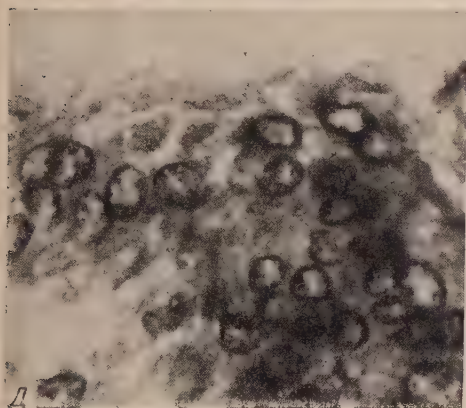
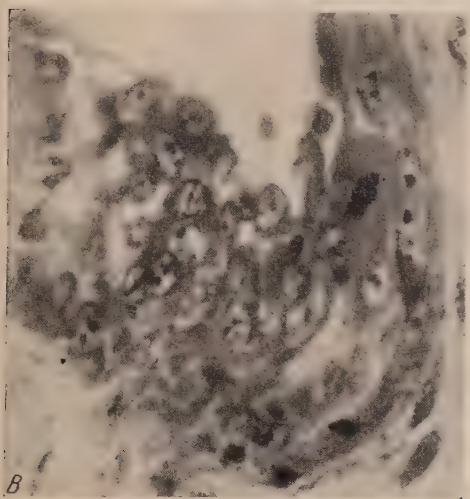
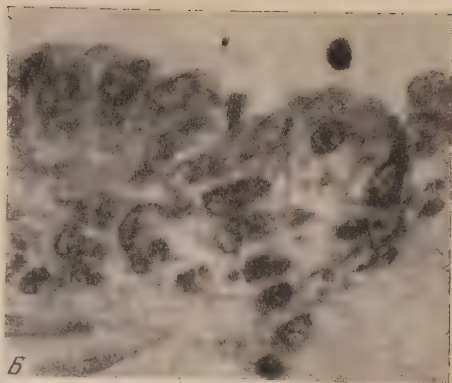
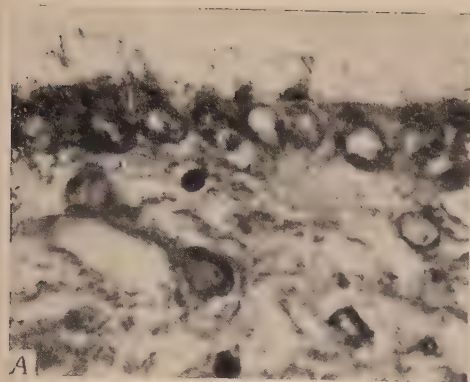


Рис. 1. А — строение эпендимной выстилки в норме. Крупные клетки с ядрами, бедными хроматином. По свободному краю клеток базальные тельца и реснички. Фиксация жидкостью Васюточкина — Бранка, окраска железным гематоксилином Гейденгайна. Б — погружной рост эпендимных клеток в субэпендимный слой через сутки после повреждения. Фиксация смесью Карнуа, окраска азур-II-эозином. В — край регенерата и митозы эпендимных клеток на 10 сутки после травмы. Фиксация смесью Карнуа, окраска азур-II эозином. Г — рост эпендимы многослойным пластом. Тот же препарат. Д — образование клеточных конгломератов в виде шаров на месте повреждения на 15 сутки после травмы. Фиксация жидкостью Васюточкина — Бранка, окраска железным гематоксилином Гейденгайна. Е — новообразованный пласт эпендимы на месте повреждения на 40 день после травмы. Фиксация: жидкостью Васюточкина — Бранка, окраска железным гематоксилином Гейденгайна. Увеличение: А — Д 940, Е 580 X





месте повреждения и постепенно уменьшаются по мере удаления от него. Первые часы после повреждения погибающие эпендимные клетки в месте травмы отторгаются, в результате чего стенка желудочка лишается эпендимопокрова. По мере удаления от места травмы реже встречаются клетки пикнотическими ядрами, чаще эпендимные ядра имеют неровные контуры. Позднее, через 6—10 час., можно проследить в одном и том же срезе все стадии гибели ядер эпендимных клеток от нормальных до пикнотически сморщенных. Уже через 6 час. после травмы, наряду с гибелью отдельных клеток оставшиеся эпендимные клетки, уплотняясь, располагаются значительно ближе. В отдалении от места повреждения через 6 час. после нанесения травмы в эпендиме появляются множественные амитозы; эпендима представлена в виде многоуровневого пласта с беспорядочным расположением клеточных элементов. По мере приближения к месту травмы количество амитозов уменьшается. Постепенно, к 24 час., появляются амитозы в эпендимных клетках, лежащих к пораженному участку.

Через сутки наблюдается характерный погружной рост эпендимных клеток, который приводит к образованию в краевых зонах многослойных пластов. При этом можно проследить, что некоторые клетки, округляясь, постепенно углубляются в подлежащий субэпендимный слой. Цитоплазма этих клеток на эозин-азуровых препаратах выглядит более базофильной по сравнению с близлежащими и находящимися в покое клетками (рис. 1, Б). Через 2 суток продолжающееся вращение эпендимных клеток приводит к образованию по краю повреждения многослойных участков, в которых видны клетки в состоянии амитотического деления.

Краевые разрастания пласта эпендимных клеток подворачиваются и образуют клеточные шароподобные образования. Последние описал Оппель (3) в боковых желудочках у человека при прогрессивном параличе туберкулезном менингите.

На 2 сутки после травмы обнаруживается перестройка эпендимной выстилки. От краевых клеточных скоплений отдельные эпендимные клетки начинают вытягиваться по направлению к месту травмы. На 3 сутки количество подобных клеток увеличивается, и на некотором расстоянии от места первичного скопления образуются новые скопления эпендимных клеток. Этот же срок в отдалении от места повреждения стенки желудочка появляются первые митозы эпендимных клеток, большей частью ранние профазы; к 3 суткам количество митотически делящихся клеток увеличивается, и встречаются в участках, расположенных близ травмы. К 5—7 суткам после травмы увеличивается число слоев в краевых зонах эпендимной выстилки, а также число митотически делящихся клеток. Митотическая активность растущих эпендимных клеток достигает максимума на 10 сутки (рис. 1, В).

Рост соединительной ткани и новообразование капилляров из мягких мозговых оболочек в поврежденном участке наблюдались на более ранних стадиях, начиная с 3—5 дня после травмы. К 10 суткам на месте дефекта верхней стенки желудочка образуется соединительнотканый рубец, вмещающий поврежденную стенку желудочка. Вследствие бурной пролиферации эпендимные клетки растут в виде многослойного пласта по новообразованной соединительной ткани мозгового рубца. Эпендимные клетки значительно изменяются по сравнению с нормой, теряют связь с подлежащей глией, вытягиваются и размер их в 2—3 раза превышает нормальный (рис. 1, Г). Край регенерата к 10—15 дням после травмы остается многослойным и представлен в виде скопления эпендимных клеток, распространяющихся в глубину субэпендимного слоя (рис. 1, Д). Полного обрастания расщелины эпендимой внутренней поверхности мозгового рубца в эти сроки не происходит, но на небольшом расстоянии от зоны роста в глубине рубцовой ткани и на ее поверхности встречаются отдельные скопления эпендимных клеток в виде шаров или тяжей, которые, повидимому, или отщипываются в процессе роста от основного пролиферирующего пласта, или образуются

путем пролиферации оставшихся эпендимных клеток в данном участке. В процессе роста на поверхности эпендимной выстилки образуются неровности в виде углублений и выступов. Последние иногда достигают значительных размеров и представлены в виде ворсин на поверхности эпендимы. В этом совершенно нарушается порядок в расположении эпендимных клеток, они могут лежать перпендикулярно или косо по отношению друг к другу. В результате пролиферации соединительной ткани и роста глиофибры происходит закрытие дефекта в стенке желудочка мозговым рубцом, и эпендима выстилает внутреннюю поверхность его, обращенную в полость желудочка. Такие картины мы наблюдали на 40 день после операции, когда новообразованная ткань эпендимы представлена в виде пласта на рубцовой ткани с неправильным и беспорядочным расположением клеток; среди них встречаются довольно мелкие эпендимные клетки вытянутой или округлой формы (рис. 1, Е).

В дальнейшем число слоев в эпендиме увеличивается и к 2 мес. после операции представлена в виде мощного пласта, выстилающего внутреннюю поверхность мозгового рубца. На этой же стадии обращают на себя внимание многочисленные тяжи эпендимных клеток, проникающие от новообразованного пласта эпендимы глубоко в рубец.

На основании вышеизложенного следует заключить, что эпендима, будучи менее дифференцированной по сравнению с другими клеточными элементами нервной системы, обладает способностью к росту и пролиферации. В процессе регенерации замечены следующие особенности роста эпендимных клеток: способность к погружному росту, росту многослойным пластом и образованию клеточных конгломератов в виде шароподобных скоплений.

Институт экспериментальной медицины  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
15 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Merle, Etude sur les épendimites cérébrales, Paris, 1910. <sup>2</sup> В. П. Курский, Тр. ВМА им. Кирова, 50, 305 (1950). <sup>3</sup> А. О p a l s k i, Zs. f. die gesam. Neurol. Psych., 150, 42 (1934). <sup>4</sup> А. А. Колосова, ДАН, 103, № 3 (1955). <sup>5</sup> Н. Г. Яппин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, 1946. <sup>6</sup> В. Я. Башкин, К учению о строении неvroглии и эпендимы, Диссертация, СПб, 1947. <sup>7</sup> Л. Л. В а н н и к о в, Развитие, строение, функция и возрастные особенности эпендимной оболочки головного мозга человека, Диссертация, М., 1950.

Н. Э. ЗАЙКОВСКАЯ

## ВЛИЯНИЕ ПЫЛЬЦЫ ВТОРИЧНОГО ОПЫЛЕНИЯ НА ПОТОМСТВО СВЕКЛЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IV 1956)

Опыление цветка свеклы продолжается в обычных условиях 3 дня, а при прохладной и дождливой погоде 5—6 дней. Наблюдение цветения свеклы обнаруживает наглядные картины одного из двух типов дихогамии — протерандрии. Сразу после распускания цветов пыльники высыпают пыльцу комочками, и благодаря коротким тычиночным нитям она попадает внутрь цветка. После подсыхания ветер разносит пыльцу: многие наекомые также посещают цветы свеклы. В это время рыльце остается маленьким, неразвитым, с сомкнутыми лопастями; оно хорошо раскрывается только после засыхания своих пыльников, через 5—6 час. после начала цветения. На второй и третий дни лопасти рыльца продолжают отгибаться, заметно увеличиваясь в размерах.

Явление протерандрии у свеклы описано первыми авторами (<sup>1,2</sup>), работавшими с этим растением. Последующие исследователи (<sup>3,6</sup>) отрицали наличие протерандрии у свеклы на том основании, что рыльце, хотя и незавитое, прорастивает пыльцу, т. е. функционирует одновременно с пыльниками, и оплодотворение половых клеток происходит обычно через 3—8 час. после начала цветения. Тот факт, что после оплодотворения половых клеток, рыльце продолжает прорастивать пыльцу, эти исследователи оставляли без внимания, хотя такое длительное насыщение пестика чужой пыльцой не может не оказать влияния на потомство.

Для проверки влияния на развивающийся молодой организм пыльцы, опадающей на рыльце после оплодотворения половых клеток, был проведен специальный опыт. В первом варианте опыта цветы опылялись смесью пыльцы сахарной и столовой свеклы, взятых в равных количествах; во всех последующих вариантах первое опыление производилось только пыльцой сахарной свеклы, а пыльца столовой давалась: во втором варианте через 8 час., в третьем — через 24 часа, в четвертом — через 48 час. и в пятом — через 72 часа. Опыт проводился на посадках сорта Рамонской станции Р-632, росших на клумбе, удаленной от других посадок сахарной свеклы.

Выбранные для опыта веточки готовились для опыления особым образом. На них оставлялись только бутоны одного размера и примерно одного возраста; все остальное — расцветшие цветы, более молодые бутоны, верхушка веточки — уничтожались. Веточка с отобранными бутонами погружалась в воду для удаления ранее попавшей на нее пыльцы и покрывалась затем изолятором — вертушкой. Через два дня на утро изоляторы снимались и под ними обнаруживались только что расцветшие цветы; встретившиеся иногда на концах ветвей нераскрывшиеся бутоны обрывались. Цветы опылялись пыльцой сахарной свеклы того же сорта и оставлялись открытыми. Пыльца столовой свеклы собиралась на посадках, росших в другом хозяйстве. Через установленные для каждого варианта опыта промежутки времени цветы, опыленные предварительно пыльцой своего



сорта (Р 632) , опылялись вторично пыльцой столовой свеклы. Семена сортировались отдельно по вариантам опыта и весной следующего года были высеяны на делянке; контролем служили семена с тех же высадков, которые цвели свободно. При прорывке был проведен анализ проростка и при копке—анализ взрослых растений. Влияние столовой свеклы легко заметно, так как красная окраска листьев и корней имеет доминирующий характер и хорошо проявляется в гибридах. Результаты гибридологического анализа потомства всех вариантов опыта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние пыльцы вторичного опыления на потомство сахарной свеклы

№ варианта	Варианты (время населения пыльцы стол. свеклы после пыльцы сах. свеклы)	Год посева	Общее число растен. 1-го поколения	Из них с белыми корнями			Из них с красными корнями		
				число в %	вес корня в г	содерж. сахара в %	число в %	вес корня в г	содерж. сахара в %
1	Одновременно	1954	593	49,1	185,3	16,8	50,9	221,0	13,8
		1955	566	44,7	420,8	18,1	55,3	519,6	15,2
2	Через 8 час.	1954	388	71,2	197,6	16,4	28,8	318,0	12,5
		1955	776	66,0	450,9	18,0	34,0	489,9	15,5
3	" 24 "	1954	307	86,7	283,7	16,3	13,3	258,0	13,8
		1955	602	85,2	406,6	17,9	12,8	553,3	15,2
4	" 48 "	1954	393	93,6	284,6	16,5	6,4	216,0	14,2
		1955	717	95,9	443,2	18,3	4,1	462,5	15,2
5	" 71 "	1954	—	—	—	—	—	—	—
		1955	438	98,0	421,6	18,3	2,0	557,5	14,2
Контроли	Пыльца сахарн. свеклы	1954	500	100,0	205,0	17,0	—	—	—
		1955	500	100,0	430,0	18,2	—	—	—
	" столов. "	1954	500	—	—	—	100,0	245,0	10,2
		1955	500	—	—	—	100,0	392,2	11,2

Данные табл. 1 показывают, что гибридные растения возникли во всех потомствах, но в разном количестве. При одновременном опылении смеси пыльцы сахарной и столовой свеклы в потомстве почти половина растений б

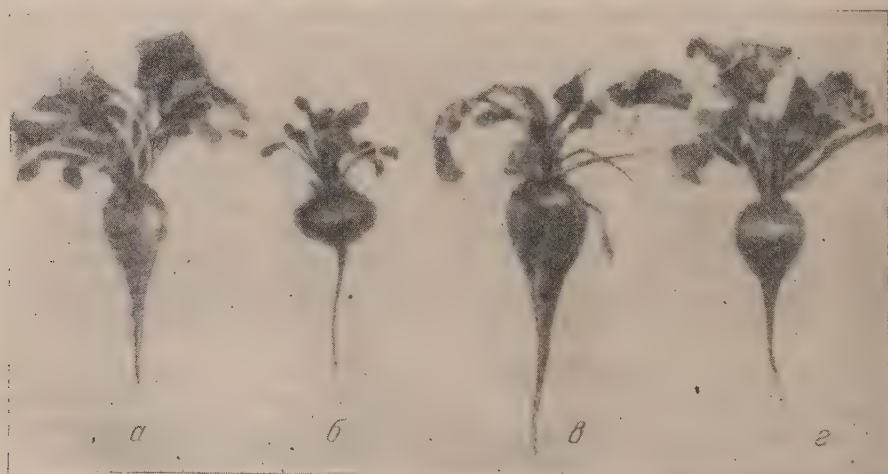


Рис. 1. а — сахарная свекла, сорт Р-632; б — столовая свекла «Кросби»; в, г — гибриды 1-го поколения с окрашенными в красный цвет листьями и корнями

ла окрашена в красный цвет. В остальных четырех вариантах опыта, в которых пыльца столовой свеклы вносилась через определенное время после опыления пыльцой сахарной свеклы, окрашенных растений образовалось тем меньше, чем больше времени прошло после первого опыления. Однако даже чер



2 часа после первого опыления, в условиях свободного притока пыльцы сахарной свеклы, пыльца столовой свеклы оказала свое влияние на часть потомства. Если при этом учесть, что при одновременном внесении пыльцы сахарной и столовой свеклы получается только половина окрашенных растений, то относительное значение этих цифр еще возрастает.

На рис. 1 представлены исходные родительские формы сахарной и столовой свеклы и окрашенные гибриды в их потомстве. О гибридном характере окрашенных растений первого поколения свидетельствуют многие черты их внешнего вида и показатели продуктивности (табл. 1). Красная окраска листьев и корней гибридов была более светлой, чем у исходной формы столовой свеклы. Форма корня во всех случаях была вытянутой, как у сахарной свеклы. Только шаровидное утолщение верхней части корня у некоторых из них (как на рис. 1 г) свидетельствует о влиянии формы корня столовой свеклы. По весу корней больших различий между родительскими формами и гибридами не было, но по сахаристости исходные формы значительно отличаются друг от друга; сахаристость гибридов во всех случаях имела промежуточный характер. Таким образом, окрашенные корни, появившиеся в первом поколении всех вариантов опыта, являются несомненными гибридами, о чем свидетельствуют и их внешний вид и сахаристость.

### В ы в о д ы

1. У цветков свеклы пыльца, попадающая на рыльца на второй — третий дни цветения, участвует в формировании наследственных свойств потомства, несмотря на то, что она проникает в семязпочку после оплодотворения и начала развития зиготы и эндосперма.

2. Эти данные позволяют сделать вывод, что значительная часть пыльцы, попадающей на рыльца цветков свеклы за период опыления (3 дня), так или иначе участвует в процессе оплодотворения, действуя как пыльцевой ментор на самых ранних фазах развития молодого организма.

3. Ввиду участия в процессе оплодотворения пыльцы, попадающей на рыльца на второй — третий дни цветения, следует признать наличие у свеклы явления протерандрии, служащей, как обычно, усилению влияния перекрестного опыления.

4. Вследствие значительного изменения свойств свеклы под влиянием опыления в селекционной практике надо обращать большое внимание на подбор опылителей.

Поступило  
1 VIII 1956

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Rimpau, Landwirtschaftlicher Kalender, von Mentzel und von Lengerke, 1885.  
<sup>2</sup> К. Фрувирт, Т. Ремер, Э. Чермак, Селекция сахарной свеклы, Киев, 1924. <sup>3</sup> Heel J. P. van Dudoek, Dissertation, Delft, Naarden, 1925. <sup>4</sup> П. Ф. Оксюк, Вестн. Киев. бот. сада, в. 5—6 (1927). <sup>5</sup> П. Ф. Оксюк, Журн. Инст. ботан., № 9 (1934). <sup>6</sup> В. И. Фаворский, Тр. НИС, в. 2 (1928).



МИКРОБИОЛОГИЯ

А. М. БЕЗБОРОДОВ и В. Ф. КОНДРАТЬЕВА

**ОБРАЗОВАНИЕ КАРОТИНОИДНЫХ ПИГМЕНТОВ ДИЗЕНТЕРИЙНЫМИ  
ПАЛОЧКАМИ В КУЛЬТУРЕ ЛЕЙКОЦИТОВ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 II 1956)

В микробиологической литературе встречаются описания полученных под воздействием различных факторов так называемых желтых вариантов бактерий (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Однако известные нам исследования носят в основном морфологический характер.

В нашем исследовании при изучении изменчивости *Bact. dysenteriae* Flexner в культуре лейкоцитов и в бульоне с иммунной и неиммунной сыворотками мы выделяли культуры, которые при росте на мясо-пептонном агаре образовывали колонии с желтым пигментом. Особенно часто эти желтые варианты появлялись при выращивании исходного штамма в культуре лейкоцитов без иммунной сыворотки. Впервые пигментированные культуры были обнаружены в высеве из 8-го пассажа, а затем они постоянно выделялись, начиная с 23-го пассажа.

При пассировании исходной культуры в бульоне с нормальной сывороткой желтые варианты были выделены из 40-го и ряда последующих пассажей. В посевах же из культуры лейкоцитов и бульона с иммунной сывороткой желтые варианты наблюдались редко, чаще они были выделены из дочерних колоний. Отличительной чертой этих культур было то, что при росте на мясо-пептонном агаре они образовывали колонии необычные — иные, чем исходная дизентерийная культура, а именно, колонии с желтым пигментом. Интенсивность окраски пигментов была различной — от едва заметной до яркооранжевой. Выделение образующихся пигментов в чистом виде и изучение их химической природы, как известно, до настоящего времени не производилось. Вместе с тем факт образования пигментов имеет большой интерес, поскольку отражает некоторые особенности метаболизма микробов, поставленных в новые условия существования.

Для изучения характеристики пигментов из числа многих желтых вариантов были выбраны 5 штаммов, выделенных из различных пассажей (15, 33, 45, 62, 75) в культуре лейкоцитов без иммунной сыворотки и обладающих различной ферментативной активностью на средах «пестрого ряда». Из выращенных на мясо-пептонном агаре (рН 7,2—7,4) в чашках Петри при 37° в течение 5 дней желтых вариантов пигменты экстрагировались серным эфиром или ацетоном. Пигменты оказались совершенно нерастворимыми в воде, но растворялись в органических растворителях (спирты этиловый и метиловый, ацетон, хлороформ, сероуглерод, петролейный эфир), давая желтое их окрашивание.

В результате проведенных исследований сухого вещества пигментов оказалось, что все они имеют каротиноидный характер, о чем свидетельствуют положительные качественные реакции с треххлористой сурьмой, с концентрированными серной и соляной кислотами, а также данные спектрофотометрических определений (<sup>3-6</sup>). Разделение пигментов в бензиново-метанольной смеси показало, что в штаммах из 15-го, 33-го и 62-го пассажей

образуется по одному эпифазному пигменту, а из 45-го и 75-го пассажиров два — гипофазный и эпифазный. Дальнейшее разделение каждого пигмента по схеме Г. Вильштедта <sup>(3)</sup> показало, что ни один из эпифазных пигментов не адсорбируется окисью алюминия, а гипофазные не адсорбируются углекислым кальцием. Не удалось получить новых фракций пигментов, применяя для их разделения другие широко распространенные адсорбенты. При исследовании пигментов, растворенных в петролейном эфире, сероуглероде и хлороформе на спектрофотометре СФ-4 удалось установить максимумы светопоглощения.

Изучение температур плавления было проведено для всех пигментов, за исключением одного эпифазного из культуры, полученной при 73 пассаже, количество которого было недостаточным для определения.

Таблица

Характеристика пигментов, выделенных из желтых вариантов дезинтерийных палочек

№№ пасса- жей	Характер пигмента	Максимумы светопоглощения в мμ						Т-ра пл. в °С	Известн. по лит. кароти- ноид, к котор. получен. ве-
		петролейный эфир		сероуглерод		хлороформ			
		наши данные	лит. данные	наши данные	лит. данные	наши данные	лит. данные		
15	Эпифаз- ный	426; 452; 483		484; 520	454; 485; 521 <sup>(9)</sup>	437; 463; 496	436; 463; 493 <sup>(10)</sup>	183— 185	β-карот
33	То же	426; 452; 484	451; 484 <sup>(7)</sup>	485; 521	5; 485; 521 <sup>(7)</sup> 318; 451; 485; 520 <sup>(10)</sup>	437; 463; 493			
62	„	426; 451; 484	426; 451; 484 <sup>(8)</sup>	485; 521	485; 521 <sup>(11)</sup>	436; 463; 495			
45	„	415; 440; 470	415; 440; 469 <sup>(5)</sup>	465; 495	464; 494 <sup>(5)</sup>	423; 452; 481	423; 451; 480 <sup>(5)</sup>	148— 150	Сарцин сарцин ксанти
75	„	430; 455; 484	428; 454; 484 <sup>(12)</sup>	457; 490; 526	457; 490; 526 <sup>(5)</sup>	441; 472; 505	440; 470; 503 <sup>(5)</sup>	не опре- деля- лось	δ-карот
45	Гипофаз- ный	438; 466	437; 466 <sup>(5)</sup>	465; 493	463; 493 <sup>(5)</sup>	449; 476	447; 476 <sup>(5)</sup>	140— 142	Неокс тин
75	То же	437; 466		464; 494		448; 475			

Результаты спектрофотометрического исследования и данные по температурам плавления приведены в табл. 1. На основании этих данных можно ориентировочно говорить о том, к каким из описанных в литературе каротиноидов близки полученные вещества. Несколько противоречивым может показаться отношение сарцинаксантина к эпифазным пигментам. Однако вопрос о его характере остается открытым, так как некоторые авторы (1) считают его пигментом, проявляющим свойства как гипофазного, так и эпифазного. В опытах одного из авторов пигменты желтых сарцин (у которых первоначально были изолированы сарцинин и сарцинаксантин) проявляли закономерно эпифазный характер и обладали максимумами поглощения и температурой плавления, сходными с приведенными в табл. 1 для сарцинаксантина. Окончательное решение и идентификация с известными каротиноидами, безусловно, могут быть произведены только после тщательного химического анализа. Последний весьма затруднительно проводить из незначительного количества получаемых продуктов и их известной нестойкости при хранении.



Таким образом, в ходе пересевов *Bact. dysenteriae* Flexner в культуре лейкоцитов без иммунной сыворотки образуется группа различных каротиноидных пигментов. В штаммах, выделенных из 15-го, 33-го и 62-го пассажей, были обнаружены одинаковые эпифазные пигменты. В штаммах из 5-го и 75-го пассажей были выделены, кроме эпифазного, и гипофазные пигменты, причем эпифазные, по данным спектрофотометрического исследования, оказались в деталях различными.

Ленинградский государственный институт  
усовершенствования врачей  
им. С. М. Кирова

Поступило  
21 XI 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Житова, Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунол., 2 (1948). <sup>2</sup> Т. М. Турчина, Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунол., 7 (1953). <sup>3</sup> Г. Вильдштедт, Каротиноиды и красящие вещества бактерий и грибов, М., 1936. <sup>4</sup> К. Бауэр, Анализ органических соединений, ИЛ, 1953. <sup>5</sup> Т. Гудвин, Сравнительная биохимия каротиноидов, ИЛ, 1954. <sup>6</sup> E. Lederer, Bull. Soc. Chim. Biol., 20, 611 (1938). <sup>7</sup> L. Zechmeister, Zs. physiol. Chem., 189 (1934). <sup>8</sup> Т. Троицкий, Биохимия, 13, 1, 7 (1948). <sup>9</sup> E. Lederer, Les carotinoides des plantes, Paris, 1934. <sup>10</sup> R. Morton, The application of absorption Spectra to the Study of Vitamins, 1942. <sup>11</sup> P. Karrer, E. Jucker, Carotinoide, Basel, 1948. <sup>12</sup> H. Strain, J. Biol. Chem., 111, 85 (1939).



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. И. ЯКУШКИНА

**ВЛИЯНИЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА НА ФОСФОРНЫЙ ОБМЕН  
У ТОМАТОВ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 II 1956)

В последние годы ряд авторов (<sup>1,2</sup>) пришел к заключению о связи между действием стимулирующих рост веществ и фосфорным обменом в растении. Однако экспериментальных данных по этому вопросу очень мало и они противоречивы (<sup>3,4</sup>). Между тем большое влияние, которое оказывают стимулирующие рост вещества на процесс дыхания и передвижения вещества (<sup>5</sup>), привело нас к предположению о влиянии стимуляторов роста на процесс фосфорилирования. Как известно, образование фосфорилированных сахаров происходит в основном при участии фермента гексокиназы и аденозин-трифосфорной кислоты. Однако наряду с этим количество фосфорных эфиров углеводов зависит от активности и направленности действия фермента фосфорилазы. В предыдущих исследованиях (<sup>6</sup>) нами были получены данные об усилении распада крахмала и оттока углеводов из листьев под влиянием стимуляторов роста. В связи с этим нам казалось важным проследить влияние стимулирующих рост веществ на активность фосфорилазы и содержание некоторых групп фосфорных соединений.

Таблица 1

Влияние стимуляторов роста (2,4-ДУ) на рост завязей томатов (сырой вес в мг)

Время после опрыскивания (дн.)	Контроль	Опрыснуто
2	77,2±2,8	107,7±12,2
3	80,9±5,0	164,1±15,9
6	158,5±1,4	252,1±33,5
7	237,1±3,1	573,8±3,9
8	396,6±36,8	834,2±149,8
14	2250,0±210	6050,0±650
17	3620,0±480	8760,0±870
20	7060,0±200	16040,0±2800
23	12940,0±10	23600,0±220

В качестве объекта исследования нами были выбраны томаты. Опыт был изложен в условиях открытого грунта и включал два варианта: 1) контроль

Таблица 2

Влияние стимуляторов роста (2,4-ДУ) на активность фосфорилазы в завязях томатов (в  $\mu\text{г Р}$  на 10 г сырого веса)

Время после опрыскивания (дн.)	Контроль	Опрыснуто
6	163,5	355,2
20	181,6	318,0

и 2) опрыснуто 2,4-ДУ в концентрации 15 мг/л. Сорт Штамбовый Алпатьева. Опрыскивание проводилось в период цветения. На протяжении первых 20 дней после опрыскивания брались пробы в двухкратной повторности, в которых проводились соответствующие анализы. Прежде всего приведем данные для характеристики общего влияния стимуляторов на рост завязей в разбираемом опыте (табл. 1).

В период наиболее сильного проявления действия опрыскивания 2,4-ДУ на росте завязей мы провели исследование активности фосфорилазы. Активность фосфорилазы определялась по методу, примененному Павлиновой (<sup>6</sup>). Этот метод основан на определении фосфора, освобождаемого из глюкозо-1-фосфата при синтезе крахмала (табл. 2.)

Приведенные данные прежде всего показывают, что фосфорилаза присутствует в плодах томатов. Опрыскивание 2,4-ДУ почти в два раза повышает в завязях томатов активность фосфорилазы. Далее проводились определения влияния опрыскивания на содержание некоторых форм фосфорных соединений. Мы определяли общий и органический фосфор. Кроме того, органический фосфор разделялся нами на фракции по

Таблица 3

Влияние 2,4-ДУ на содержание различных групп фосфорных соединений в завязях томатов (в  $\mu\text{г}$  Р на 1 г сухого вещества)

Время после опрыскивания (дн.)	Содержание общего фосфора		Содержание органич. фосфора	
	контроль	опрыснуто	контроль	опрыснуто
8	5,67	6,10	4,00	4,16
14	4,13	3,79	1,87	1,59
23	3,42	3,04	1,43	1,13

зультат не случайный и подтверждается данными, полученными в наших предыдущих опытах<sup>(8)</sup>. В более поздние сроки содержание как общего, так и органического фосфора на 1 г сухого вещества в опрыснутых завязях ниже, чем в контрольных. Однако учитывая значительно больший сухой вес каждой завязи, опрыснутой стимуляторами, абсолютное содержание в ней фосфора как общего, так и органического оказывается значительно более высоким.

Придавая значение той роли, которую играет фосфорилирование сахара в процессе передвижения и накопления углеводов, мы считали интересным провести определение этих продуктов.

Оказалось (табл. 4), что опрыскивание значительно уменьшает содержание глюкозо-1-фосфата в завязях. Сопоставляя эти данные с данными по актив-

Таблица 4

Влияние стимуляторов роста на содержание фосфорных соединений в завязях томатов (в  $\mu\text{г}$  Р на 1 г сухого вещества)

Время после опрыскивания (дн.)	Р глюкозо-1-фосфата		Р барий-растворимой спирто-нерастворимой фракции	
	контроль	опрыснуто	контроль	опрыснуто
7	205	104	215	202
14	192	76	255	186
23	131	121	179	150

Таблица 5

Влияние стимуляторов роста (2,4-ДУ) на интенсивность дыхания завязей томатов (в  $\text{мм}^3 \text{O}_2$  на 10 мг сухого вещества)

Время после опрыскивания (дн.)	Контроль	Опрыснуто
2	585,9	896,8
4	580,3	975,0
6	714,5	822,9

видно из табл. 5, дыхание опрыснутых завязей в первые сроки после опрыскивания значительно выше по сравнению с контрольным. Согласно современным представлениям, повышенная интенсивность дыхания также должна привести к сдвигу направленности действия фосфорилазы в сторону синтеза. Интенсивность дыхания определялась в аппарате Варбурга.

Наряду с изучением изменений, происходящих в завязях томатов, м

Умбрейту<sup>(7)</sup>. Особенно нас интересовала фракция барий-растворимых, спирто-нерастворимых соединений (фосфорные эфиры адениловая кислота и др.). Кроме того, отдельно определялся глюкозо-1-фосфат. Из данных табл. 3 видно, что в 1-й период содержание общего и органического фосфора в результате опрыскивания несколько увеличивается. Этот ре

ности фосфорилазы (табл. 2), мы видим, что они изменяются в противоположном направлении. С нашей точки зрения это можно объяснить тем, что, по видимому, в молодых завязях преобладает синтетическая направленность действия фосфорилазы. Благодаря тому, что активность фосфорилазы опрыснутых завязей значительно выше, естественно, что глюкозо-1-фосфат используется быстрее и содержание его падает. Наряду с этим, ка



провели исследование листьев растений с опрыснутыми и неопрыснутыми цветками (см. табл. 6).

Из данных табл. 6 видно, что в листьях активность фосфорилазы была значительно выше у опрыснутых растений. Однако количество глюкозо-1-фосфата изменялось в листьях прямо противоположно тому, как это происходило в завязях, а именно: в завязях количество глюкозо-1-фосфата под влиянием опрыскивания увеличивалось, а в листьях уменьшалось (табл. 7).

Таблица 6

Влияние опрыскивания цветков на активность фосфорилазы в листьях (в  $\mu\text{г}$  Р на 10 г сырого веса)

Время после опрыскивания (дн.)	Контроль	Опрыснуто
7	217,8	283,5
18	303,0	567,0

Таблица 7

Влияние опрыскивания завязей на содержание фосфорных соединений в листьях томатов

Время после опрыскивания (дн.)	Р общий		Р органический		Р глюкозо-1- фосфата	
	в мг на 1 г сух. вещ.				в $\mu$ г на 1 г сух. вещ.	
	кон- троль	опры- снуто	кон- троль	опры- снуто	кон- троль	опры- снуто
14	2,86	2,51				
23	3,31	2,80	1,91	1,54	31,5	55,9

Можно высказать предположение, что в листьях деятельность фосфорилазы была направлена по преимуществу в сторону распада, поэтому большая ее активность приводила и к большому накоплению глюкозо-1-фосфата, что в свою очередь создавало более благоприятные условия оттока ассимилятов к опрыснутым завязям. Возможно, что под влиянием опрыскивания завязей в листьях направленность действия фосфорилазы сдвигалась еще сильнее в сторону распада. К этому выводу нас приводят и данные по изменению дыхания листьев (табл. 3).

Таблица 8

Влияние опрыскивания цветков стимуляторами роста на интенсивность дыхания листьев томатов (в  $\text{мм}^3 \text{O}_2$  за 10 мин. на 1 г сухого вещества)

Время после опрыскивания (дн.)	Контроль	Опрыснуто
7	431,2	360,5
23	388,6	323,0

Мы видим, что если в завязях под влиянием опрыскивания дыхание повышается, что должно усиливать синтетическую направленность действия фосфорилазы, то в листьях, напротив, дыхание снижается, что усиливает процессы распада. Интересно отметить, что содержание всех исследованных нами групп фосфорных соединений, кроме глюкозо-1-фосфата, в листьях под влиянием опрыскивания падает.

Таким образом, приведенные в настоящей работе данные позволяют считать, что стимулирующие рост вещества оказывают значительное влияние на фосфорный обмен: заметно повышается активность фосфорилазы как в завязях, так и в листьях томатов. Опрыскивание изменяет интенсивность дыхания завязей и листьев томата в противоположных направлениях. В силу этого деятельность фосфорилазы сдвигается в завязях в сторону синтеза, а в листьях в сторону распада. Результатом указанных изменений является усиленный отток пластических веществ из листьев к завязям.

Воронежский государственный университет и  
Главный ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> I. Bonner, N. S. Bandursky, Ann. Rev. of Plant Physiol., 3 (1953).  
<sup>2</sup> I. van Overbeek, Ann. Rev. of Plant. Physiol., 3 (1953). <sup>3</sup> T. L. Rebstock, Ch. L. Hamner, H. M. Sell, Plant Physiol., 29, No. 5 (1954). <sup>4</sup> Н. И. Якушкина, ДАН, 61, № 5 (1948). <sup>5</sup> Н. И. Якушкина, Б. Е. Кравцова, Г. А. Новоселова, ДАН, 91, № 4 (1952). <sup>6</sup> А. Курсанов, О. Павлинова, Биохимия, 13, в. 4 (1948). <sup>7</sup> В. В. Умбрейт, Р. Х. Буррис, Д. Ф. Штауффер, Манометрические методы изучения тканевого обмена, М., 1951. <sup>8</sup> Н. И. Якушкина, ДАН, 69, № 1 (1949).



Член-корреспондент АН СССР Г. Я. БЕЙ-БИЕНКО

**О НОВЫХ ИРАНСКИХ САРАНЧЕВЫХ (ACRIDIDAE)  
ДРЕВНЕ-ТРОПИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Среди ксерофильных саранчевых, обитающих в странах, прилегающих к Индийскому океану, особого интереса заслуживают представители трибы Geratodini в подсемействе Catantopinae, включающей ряд почти бескрылых видов, экологически связанных с древесно-кустарниковой растительностью. Географическое распространение этой трибы чрезвычайно своеобразно. Так, роды *Lyrotylus* Uv. и *Esfandiaria* Pop. известны из южного Ирана, род *Kabulia* Ramme — из Афганистана и западного Пакистана, роды *Teratodus* Brullé и *Pelecinosus* Bol. — из сухих лесов южной Индии и Цейлона, род *Eurynotarcis* Ramme — из Сомалиленда, а род *Acrostegaster* Karsch — также из Сомалиленда и с Занзибара.

Столь своеобразный ареал трибы, разорванный к тому же на ряд изолированных родовых ареалов, указывает на принадлежность ее к элементам древней тропической фауны, которая может быть отнесена к лимурийскому типу.

Связь отдельных известных видов с сухими, светлыми лесами, а также теоретический анализ ареала и морфологических признаков позволили отнести эту группу, во-первых, к числу ксерофильных организмов и, во-вторых, к обитателям древесно-кустарниковых растений<sup>(1)</sup>, т. е. по нашей терминологии<sup>(2)</sup> к жизненной форме тамнобионтов.

Ниже описываются еще два представителя этой своеобразной группы саранчевых, обнаруженные в Иране, что обогащает наши знания о трибе Geratodini в целом и об ее роли в формировании фауны названной страны. Следует заметить, что один из описываемых видов — *Lyrotylus viridis* gen. et sp. nov. — был найден в условиях высокогорных ксерофильных южно-иранских лесов на фисташке (*Pistacia mutica*); тем самым подтверждается характеризованная выше теоретическая концепция об экологическом профиле данной группы организмов.

Типы описываемых видов хранятся в Зоологическом институте АН СССР в Ленинграде.

*Lyrotylus modestus* B.-Bienko, sp. nov.

Юго-западный Иран: пров. Фарс, 28 VII 1931, ♂ (тип), 2 larvae ♀ и 19 VII 1931, 1 larva ♀ (С. А. Предтеченский).

♂. Тело небольшое, буровато-желтое, блестящее, морщинистое. Усики, включая основание, буровато-черные, немного не достигают заднего края переднеспинки, 21-члениковые. Лобное ребро над срединным глазком очень постепенно расширено, у вершины темени явственно сужено, в наиболее широкой части немного более чем в полтора раза шире 1-го членика усиков. Боковые лицевые кили явственно S-образно изогнуты. Вершина темени неправильно шестиугольная, с полустертыми краями, слегка вогнутая; темненные ямки по верхнему краю хорошо ограничены дугообразным килем, переходящим в боковой киль лобного ребра, их поверхность не вдавлена, но в грубых точках. Глаза неправильно эллиптические, со слабо изогнутым передним краем, их вертикальный диаметр немного более чем в полтора

раза больше горизонтального, а последний в полтора раза больше подглазничного расстояния; межглазное расстояние наверху заметно короче горизонтального диаметра глаза. Переднеспинка морщинистая, ее срединный киль явственный во всей прозоне, почти стерт в мезазоне, диск и профиль умеренно дугообразно выпуклый, перед утолщенным задним краем слегка вогнутый; боковые лопасти в верхней части с нерезким продольным вздутием перед задней поперечной бороздой. Средне- и заднеспинка целиком скрыты под переднеспинкой. Надкрылья достигают заднего края I тергита брюшка, вполне прикрывают тимпанальный орган, буроватые, с более светлой правильной сеточкой жилок, лишь в основной половине с параллельными краями, далее постепенно суживаются к вершине и здесь узко закругленные, нижний край почти до вершины прямой. Боковые лопасти среднегрудки заметно шире промежутка между ними, сам промежуток расширен кзади, но не поперечный. Задние бедра снаружи вдоль нижнего края верхнего наружного кила с голубовато-серой полоской; задние голени желтые, снаружи с 8, изнутри с 9 шипами. I тергит брюшка по длине равен метазонит переднеспинки; вилочка над основанием анальной пластинки явственна, но очень маленькая. Анальная пластинка в длину едва больше чем в ширину, к вершине сужена и здесь с короткой, нерезкой лопастью по средине боковых краев пластинки прямые. Церки простые, маленькие, короткочленистые. Генитальная пластинка короткая с отвесным задним краем.

*Larvae* ♀. Сходны со взрослыми во всех основных признаках. Последний край глаз прямой, межглазное пространство наверху более широко, почти или вполне равно поперечному диаметру глаза. Срединный киль переднеспинки развит по всей длине. Зачатки надкрылий у личинки последнего (V?) возраста (усики 21-члениковые) достигают заднего края заднеспинки, у личинок предпоследнего (IV?) возраста (усики 19—20-члениковые) крыловые зачатки не достигают заднего края заднеспинки. Промежуток между боковыми лопастями среднегрудки умеренно поперечный, четырехугольный, кзади слегка расширенный.

Длина тела ♂ 16,5, larvae ♀ 17,5—26; переднеспинки ♂ 5,7, larvae 6,2—8,3; надкрылий ♂ 2,7; задних бедер ♂ 9,8, larvae ♀ 9—11 мм.

Отличается от типа рода — *L. persicus* Uv., хорошо изображенного и подробно описанного по одной самке из северной части юго-западной Ирана (3), рядом существенных признаков, в особенности S-образно изогнутыми боковыми лицевыми киями, менее сильно и более постепенно расширенным лобным ребром, развитым по всей прозоне срединным килем переднеспинки, формой надкрылий и простираанием их до заднего края I тергита брюшка и наличием 9 шипов на внутренней стороне задних голени.

• Другие отличительные признаки, как длина усиков, ширина боковых лопастей среднегрудки и промежуток между ними, очертание переднего края глаз, ширина верхнего расстояния между глазами и пр., являются не видовыми, а скорее половыми.

Обращает на себя внимание то, что личинки последнего возраста имеют такое же число члеников в усиках, как и взрослая фаза.

Открытие этого вида расширяет наши представления о признаках рода *Lyrotylus* и об его ареале в юго-восточном Иране.

### *Lyrotylodes* B.-Bienko, gen. nov.

Как *Lyrotylus* Uv. и также характеризуется: лировидно расширенным лобным ребром; короткими усиками; толстой, морщинистой и несколько суженной впереди переднеспинкой, лишенной боковых килей; сильно угловатыми, боковыми надкрыльями, имеющими вид узких лопастей с коническим отростком среднегрудки; удлиненным I тергитом брюшка с мелко зазубренными верхним и нижним киями задних бедер; отсутствием наружного вершинного шипа на задних голених. Отличается от *Ly-*



tylus Uv. почти плоской и более длинной метазоной переднеспинки (отношение длины метазоны к длине прозоны как 0,65 : 1), резким по всей длине срединным килем переднеспинки, наличием 10 внутренних шипов на задних голених и, особенно, сильно удлинненным (превышающим длину метазоны в 1,4 раза) и вздутым I тергитом брюшка и также вздутым, но почти скрытым II тергитом, которые при рассматривании тела сбоку совместно образуют резкую приподнятость над уровнем остальной части брюшка.

Тип рода — *Lyrotyloides viridis* B.-Bienko gen. et sp. nov.

*Lyrotyloides viridis* B.-Bienko gen. et sp. nov. (рис. 1)

Юго-западный Иран: перевал между Бам и Себзеваран, пров. Керман, абс. выс. до 3000 м, VI 1955, 1 ♀ на *Pistacia mutica* (проф. А. Давачи и д-р Г. Ремадьер).

♀. Зеленый, крупный, шероховатый, блестящий. Усики 25—26-члениковые, буровато-желтые, не достигают метазоны переднеспинки. Теменные ямки вполне сглаженные, в точках, с едва намеченными краями; наибольшая ширина лобного ребра немного более чем вдвое превосходит ширину 1-го членика усиков; боковые лицевые кили позади усиков умеренно изогнутые; затылок сильно выпуклый. Глаза с почти прямым передним краем; подглазное расстояние, так же как и межглазное сверху, заметно больше поперечника глаза. Прозона переднеспинки в профиль слегка выпуклая, по бокам без продольных вздутий. Заднеспинка розовато-бурая, почти полностью свободная. Промежуток между боковыми лопастями среднегрудки почти квадратный. Надкрылья второе больше в длину, чем в ширину, зеленые, при основании черные, не достигают заднего края I тергита брюшка и не вполне прикрывают отверстие тимпанального органа, слабо сужены к округленной вершине. Задние голени желтовато-зеленые, спаружи с 8 шипами. I тергит брюшка морщинистый, его задний край по бокам сильно скошен. Створки яйцеклада короткие, толстые, верхняя пара при основании сверху грубо морщинистая. Длина тела 43, переднеспинки 12, надкрылий 3,7, задних бедер 18 мм.



Рис. 1. *Lyrotyloides viridis* gen. et sp. nov.; ♀ тип, вид сбоку

Этот своеобразный вид был получен проф. Д. М. Штейнбергом в период его недавнего пребывания в Иране от проф. А. Давачи (Сельскохозяйственный институт в Кердже). Д. М. Штейнберг, лично посетивший горный район, где был обнаружен данный вид, сообщил мне, что здесь широко представлены фисташковые леса; они располагаются на каменистых склонах, хорошо оветвлены и вполне отвечают признакам ксерофильных растительных ассоциаций. Фисташка в сообществе с ксерофильным горным миндалем (*Amygdalus kermanensis*), мелколистным кленом (*Acer cinerascens*) и различными кустарниками образуют в горах центрального, южного и восточного Ирана характерную ксерофильную древесно-травянистую формацию (*Bergmandel — Pistazen — Baumflur*) <sup>(2)</sup>. В условиях этой формации и был найден описываемый вид.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
13 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Я. Бей-Биенко, Л. Л. Мищенко, Саранчевы фауны СССР и сопредельных стран, 1, М.—Л., 1951. <sup>2</sup> H. Bobek, Die natürlichen Walder und Gehölzluren Irans, Bonn, 1951. <sup>3</sup> В. Р. Уваров, J. Bombay Nat. Hist. Soc., 29, 649 (1923). В. Р. Уваров, Ecological and biogeographical relations of Eremian Acrididae, Soc. de Biogéogr., Paris, 1938, p. 257.

В. Д. БУРДАК

# РОСТ, ПОЛОВОЕ СОЗРЕВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА СТАДА ЧЕРНОМОРСКОГО МЕРЛАНГА (*ODONTOGADUS MERLANGUS EUXINUS* (NORDMANN))

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 II 1956)

Рост и половое созревание, а также возрастной и половой состав стада черноморского мерланга (*Odontogadus merlangus euxinus* (Nordmann)) д. настоящего времени оставались неизученными. Между тем, мерланг в Черном море является видом массовым и играет важную роль как кормовой объект ряда промысловых рыб; кроме того, он имеет и некоторое промысловое значение. В связи с этим изучение его биологии представляет значительный интерес. Данные о росте, половом созревании и составе стад мерланга вне Черного моря имеются в ряде работ (<sup>1-3</sup>). Наиболее хорошо изучена в этом отношении популяция Ирландского моря (<sup>3</sup>).

Материалом служили, в основном, пробы мерланга, собранные нами в районе Севастополя в Балаклавы и период времени с 1953 по 1955 гг. Кроме того, были использованы сборы Черноморской научно-промысловой экспедиции Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии 1948—1951 гг., предоставленные в наше распоряжение Азовско-Черноморским научно-исследовательским институтом морского рыбного хозяйства и океанографии (пробы из северо-западной части Черного моря, от берегов Крыма и Кавказа).

Возраст мерланга определялся по отолитам. Отолиты просветлялись и просматривались в креозоте при 10-кратном увеличении под лупой в проходящем поляризованном свете. Определение возраста у черноморского мерланга осложняется наличием большого числа «дополнительных» колец

Таблица 1  
Рост черноморского мерланга (*Odontogadus merlangus euxinus* (Nordmann))  
(абсолютная длина в см)

Возраст (годы)	Самцы				Самки			
	пределы колебания	M	t	n	пределы колебания	M	t	n
1	8,5—13,0	10,6	10,6	58	7,1—14,1	11,2	11,2	172
2	11,5—15,1	13,2	3,6	37	13,8—16,7	14,9	3,7	59
3	12,2—16,5	15,4	2,2	20	14,8—19,1	17,2	2,3	41
4	15,8—18,1	17,0	1,6	9	15,2—23,0	19,3	2,1	18
5	—	—	—	—	18,1—22,0	21,0	1,7	8
6	—	—	—	—	—	22,0	1,0	1

Как видно из табл. 1, самцы мерланга растут медленнее самок. Наибольший установленный нами возраст черноморского мерланга равен 6 годам (самка длиной\* 22,0 см). Основную массу стада составляют три первые

\* Длина мерланга всюду имеется в виду абсолютная.

возрастные группы. Особи старше 5 лет встречаются единично. Наиболее быстрый рост наблюдается в течение первого года жизни, со второго года жизни рост, как правило, значительно снижается, что связано с наступлением половой зрелости.

Поскольку нерест мерланга в Черном море продолжается в течение всего года <sup>(4)</sup>, прирост первого года оказывается в значительной степени различным в зависимости от времени выклева. На рис. 1 изображены отолиты двух самок, имеющих почти одинаковую длину (9,7 и 9,8 см) и пойманных в одно и то же время года. Одна из рыб (рис. 1, а) имеет возраст 1+; прирост первого года у нее большой, прирост второго года — маленький. Вторая рыба (рис. 1, б) имеет возраст 2+; прирост первого года у нее меньше, чем предыдущей рыбы, а прирост второго года, напротив, значительно больше. Известно, что годовичное кольцо откладывается у рыб в одно и то же время, в частности у черноморского мерланга весной, а выклевы из икры из-за растянутости нереста происходят в различное время года. Поэтому период роста от момента выклева до момента закладки первого годовичного кольца для разных особей имеет различную продолжительность. Этим и объясняются различия в величине прироста до закладки первого годовичного кольца. В целом с возрастом наблюдается неуклонное уменьшение величины годовичных приростов (табл. 1).

При сравнении роста черноморского мерланга с ростом мерланга из Атлантического океана — Ирландского моря (*Odontogadus merlangus merlangus* (Linné)) прежде всего обращает на себя внимание крайне медленный рост черноморской формы. Так, в годовалом возрасте черноморский мерланг имеет примерно вдвое меньшую длину, чем атлантический. Такая же резкая разница в длине рыб одинакового возраста наблюдается и в последующие годы (табл. 2). Амплитуда колебания рыб внутри возрастных классов как в Черном море, так и в Атлантическом океане (Ирландское море) весьма значительна. Наибольший установленный Бауэрсом <sup>(3)</sup> возраст атлантического мерланга равен 8 годам; предельный установленный нами возраст черноморского мерланга, как было указано выше, 6 лет.

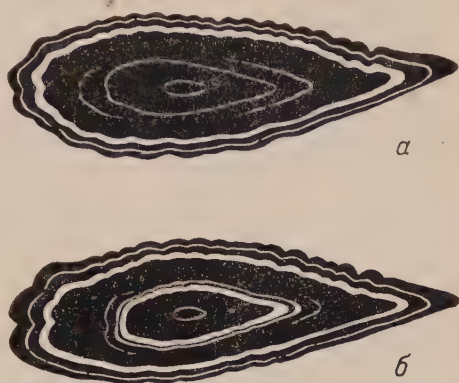


Рис. 1. Отолиты черноморского мерланга в проходящем свете. Рыбы пойманы 3 IV 1947 г. в районе г. Батуми. Обе рыбы — самки. а — 1+, длина (абс.) 9,7 см; б — 2+, длина (абс.) 9,8 см.

Таблица 2

Рост *Odontogadus merlangus* (L.) в различных районах ареала

Пол	Районы	Возраст (годы)					Авторы
		1	2	3	4	5	
самцы	Атлантический океан (Ирландское море) . . . . .	18,8	24,6	28,1	32,3	34,6	(3) Наши данные
	Черное море . . . . .	10,6	13,2	15,4	17,0	—	
самки	Атлантический океан (Ирландское море) . . . . .	18,9	25,3	30,0	35,2	41,1	(3) Наши данные
	Черное море . . . . .	11,2	14,9	17,2	19,3	21,0	

Половое созревание у черноморского мерланга наступает в возрасте —2 лет, но большинство рыб нерестует впервые в начале второго года



жизни (т. е. в возрасте 1+). Минимальная длина зрелых самцов (IV—V стадия зрелости гонад\*) меньше, чем минимальная длина зрелых самок. Т самцы бывают зрелыми начиная с длины 9,8 см, самки — с длины 11,0 см. В Атлантическом океане, по Бауэрсу (3), большинство рыб нерестится впервые в конце второго и начале третьего года жизни; минимальная длина нерестящихся самцов — 19,0 см, самок — 21,0 см. Таким образом, чер

морский мерланг созревает быстрее, чем атлантический.

Таблица 3  
Плодовитость самок черноморского мерланга (*Odontogadus merlangus euxinus* (Nordmann))

Абсолютн. длина рыб в см	Стадия зрелости яичников	Число икринок в тыс.*
20,6	III—IV	195
19,2	IV— V	142
17,8	IV— V	98
16,9	IV—	96

\* Учитывались только желтковые овоциты; плодовитость определена счетно-весовым методом.

В связи с меньшими размерами особей черноморский мерланг имеет меньшую индивидуальную плодовитость, чем атлантический. Как видно из табл. 3, меньшим размерам особей соответствует меньшая плодовитость. Для установления плодовитости черноморского мерланга были исследованы яичники в III—IV, IV и V стадиях зрелости.

При изучении полового состава стада черноморского мерланга выявлено значительное преобладание самок над самцами. Как видно из табл.

численное преобладание самок над самцами хорошо выражено в обоих исследованных районах, как у берегов Крыма, так и у берегов Кавказа, при этом половой состав в обоих случаях почти одинаков. Более того, определены соотношения полов для крымского района по материалам, полученным из ставных орудий лова (наши сборы) и по траловым материалам (сборы Черноморской научно-промысловой экспедиции ВНИРО), дало совершенно одинаковые результаты (табл. 4).

Таблица 4  
Соотношение полов у черноморского мерланга (*Odontogadus merlangus euxinus* (Nordmann)) в процентах

Районы	Место взятия проб и орудия лова	Самцы		Самки	
		%, n	колич.	%, n	колич.
Крымский	Севастополь, Балаклава (ставные невода) . .	26,4	242	73,6	698
	Воды Крыма от Каркинитского зал. до Керченского прол. (трал) . . . . .	26,8	162	73,2	448
	Средн. . . . .	26,6		73,4	
Кавказский	Воды Кавказа от Керченского прол. до Батуми (трал) . . . . .	30,8	81	69,2	174
	Средн. . . . .	28,7	485	71,3	1215

Сравнение полового состава стад черноморского и атлантического мерланга показывает, что черноморская форма существенно отличается от атлантической и в этом отношении. А именно: в Черном море самки составляют около 71% стада (табл. 4), а в Атлантическом океане (в Ирландском море) 47,2% (3).

Замедленный рост, малая величина особей и раннее половое созревание черноморского мерланга сравнительно с атлантическим обусловлены, вероятно, относительно высокими температурами среды, при которых он обитает. Правда, мерланг в Черном море придерживается холодных слоев воды, однако его молодёжь не избегает и более высоких температур, свойственных в летнее время верхнему прогретому слою водной тол

\* Степень зрелости гонад мерланга оценивалась по шестибальной шкале.



известно, что повышение температуры среды в пределах определенного диапазона, ограниченного летальными величинами, в большей степени стимулирует развитие, чем рост (<sup>5</sup>). Вероятно именно поэтому мерланг, дучи рыбой холодолюбивой, в Черном море сравнительно\*медленно растет быстро созревает.

Севастопольская биологическая станция  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. S a e m u n d s s o n, Medd. Komm. Havunders., Ser. Fisk., 8, 1 (1925). <sup>2</sup> P. D e s -  
g r o s s e s, Rev. Trav. Off. Pêches marit., 14, 72 (1948). <sup>3</sup> A. B. B o w e r s, J Marine  
ol. Assoc. U. K., 33, 1, 97 (1954). <sup>4</sup> В. Д. Б у р д а к, ДАН, 104, № 4, 657 (1955).  
Г. С. Р а с с, Географические параллелизмы в строении и развитии костистых рыб се-  
рных морей, 1941.

Д. В. НАУМОВ

## НОВЫЙ ТИП СТРОЕНИЯ ГОНОСОМЫ У ГИДРОИДОВ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 23 II 1956)

У гидроидов подотряда *Thesaphora* медузы или прикрепленные рудиментарные медузоидные особи выпочковываются на особых измененных полипах — бластостилиях, заключенных в скелетные образования, называемые гонотеками. Обычно гонотека имеет мешковидную форму и снабжена на дистальном конце устьем, через которое медузки или планулы покидают колонию.



Рис. 1. Общий вид фертильной колонии *N. groenlandicum* Крап в натуральную величину

При помощи ножки гонотека прикрепляется к ветви или стволу колонии гидроидов. У многих видов *Thesaphora* для защиты полового поколения, развивающегося в гонотеках, последние снабжены различными приспособлениями в виде простых или разветвленных шипов, кольцевых либо продольных ребер, килей и тому подобных образований. У некоторых же групп *Thesaphora*, кроме того, имеются дополнительные защитные приспособления, которые по своему строению до настоящего времени распадились на четыре типа. Из них наиболее просто устроен скапус, который представляет собой скопление близко сидящих гонотек, расположенных в один слой и окружающие ветвь или ствол в виде муфты. Уже само расположение гонотек служит целям защиты развивающегося внутри них полового поколения. Боковые стороны каждой гонотеки, входящие в состав скапуса, дополнительно прикрыты соседними гонотеками, а ее верхняя часть защищена собственным скелетом. В отличие от обычных гонотек, гонотеки, собранные в скапус, снабжены не одним терминальным устьем, а 2—3 боковыми, расположенными на небольших трубковидных выростах.

Несколько сложнее устроена коппиния, которая по внешнему виду напоминает скапус, но отличается от него более плотным расположением гонотек и наличием более или менее длинных скелетных трубочек, поднимающихся над ее поверхностью. По всей вероятности, эти трубочки являются теками специализированных защитных полипов. Гоносома, построенная по типу скапуса и коппинии, характерна для всех видов сем. *Lafoeidae*, причем скапус образуется только на колониях гидроидов из рода *Lictorella*, коппиния свойственна родам *Lafoea*, *Filellum* и *Grammaria*.

У некоторых представителей сем. *Plumulariidae* группы гонотек защищены видоизмененными ветвями, на которых имеются многочисленные защитные полипы, заключенные в нематотеки. В более простом случае

акие веточки, дугообразно изгибаясь, окружают ряд гонотек и создают над ним ажурную защитную сеточку. Подобное образование, называемое филактогонием, характерно для родов *Cladocarpus*, *Lytocarpus*, *Thesocarpus* и *Aglaophenopsis*. У *Aglaophenia* и *Pentandra* такие защитные сеточки уплощены и срастаются между собой боковыми сторонами, причем получается плотно закрытая со всех сторон корзиночка, или корбула.

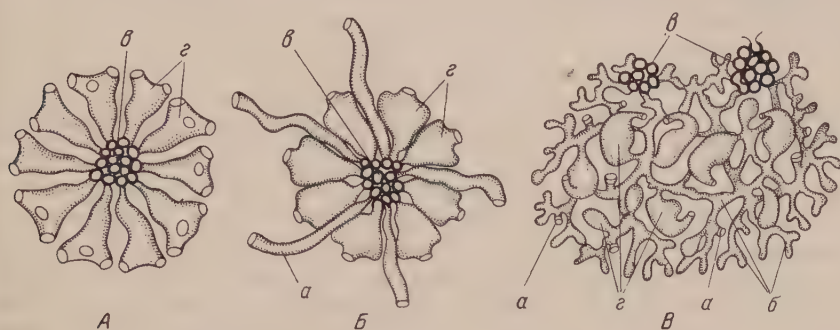


Рис. 2. Схема поперечного разреза через гоносому различных типов строения. А — скапус, Б — коппиния, В — гломулус. а — гидротекты, б — ветвящиеся трубочки, в — поперечный разрез через ветвь, г — гонотекты

Однако приспособления для дополнительной защиты гонотек известны не только в двух указанных семействах. В 1911 г. Крамп<sup>(3)</sup> и Линко<sup>(4)</sup> почти одновременно описали как новый один и тот же вид гидроида из рода *Nalecium* (сем. *Heleciidae*). У этого вида, который по правилам приоритета называется *N. groenlandicum* Крамп (синоним *N. polythesa* Linko), оба опиавших его автора нашли своеобразные шаровидные тела, которые Линко сближает с коппиниями (рис. 1). Сходная с внешнему виду гоносома обнаружена и у *Ophiodes arbuscula* (Allman), относящемуся к этому же семейству<sup>(1, 2)</sup>.

Наличие коппиний является важным систематическим признаком. Поэтому Линко, обнаружив у описанного им вида *Nalecium* шаровидные тела, которые он принял за коппинии, сделал далеко идущие систематические выводы, наиболее существенным из которых является сближение семейств *Lafoeidae* и *Naleciidae*. До этого большинство исследователей, основываясь на строении других частей колонии, сближало сем. *Naleciidae* и сем. *Plumulariidae*, имеющие очень мало общего с сем. *Lafoeidae*.

Скапус, коппиния, филактогоний и корбула неоднократно изучались разными исследователями, давшими хорошие описания гоносомы этих типов строения. В то же время образования для дополнительной защиты гонотек у видов сем. *Naleciidae* описаны весьма скудно. Наличие в Зоологическом институте АН СССР значительного числа хорошо сохранившихся бесплодных колоний *N. groenlandicum* Крамп позволило мне более подробно изучить строение гоносомы этого вида.

Как правильно отметил Линко, шаровидные образования располагаются преимущественно в нижней части колонии. Обычно они прикрепляются к одной из сторон ствола или ветви, иногда одновременно к стволу и к 1—2

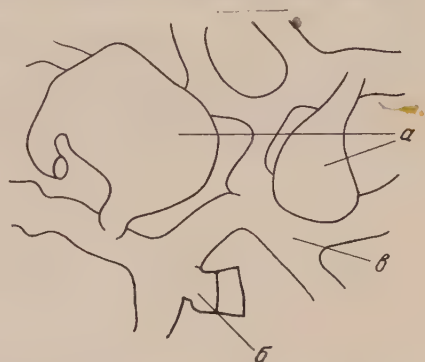


Рис. 3. Строение участка гломулуса *N. groenlandicum* Крамп. а — гонотекты разных степеней зрелости, б — гидротекта, в — разветвленные трубочки гломулуса

ветвям, либо только к ветвям. Изредка два соседних шаровидных образования как бы срастаются между собой. Ствол и ветви *H. groenlandicus* имеют полисифонное строение, состоят из нескольких параллельно идущих трубок. В нижней части колонии от этих трубок отходят многочисленные ответвления, которые и дают начало шаровидным образованиям. Последние во всю свою толщину состоят из таких трубок, которые сильно ветвятся и иногда срастаются между собой, образуя ячейки и петли. На этих трубках имеются немногочисленные гидротехи, которые построены очень сходно с обычными гидротехами, сидящими на ветвях колонии. В петлях, образованных ветвящимися трубочками, без определенного порядка располагаются растущие и зрелые гонотеки, более многочисленные в центральной части клубка. Снаружи все образование прикрыто концами растущих ветвящихся трубочек, лишенных гонотек. Форма зрелых гонотек неправильная, изогнутая. Устье помещается на вытянутой в виде носика и загнутой к основанию вершине гонотеки. Судя по описанию и иллюстрациям шаровидные образования *Ophiodes arbuscula* (Allman) имеют очень сходное строение. Таким образом, становится очевидным, что сложная гоносома, встречающаяся у некоторых представителей сем. *Haleciidae*, построена совершенно иначе, нежели коппиния и скапус, с которыми она имеет чисто внешнее сходство. Описанный выше тип строения сложной гоносомы, напоминающий по виду клубочек спутанных нитей, предлагается называть гломулу (*glomulus*).

Вследствие различия в типах строения гломулуса, с одной стороны, коппинии и скапуса, с другой, сближение сем. *Haleciidae* с сем. *Lafoeidae* неправильно.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
17 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. К. Линко, Гидроиды, 1, Фауна России, 1911. <sup>2</sup> S. J. Hickson, Gravelly Nation. Antarctic Exp. 1901—1904, Nat. Hist., 8, Coelenterata, 1907. <sup>3</sup> P. L. Kram, Danmark-Exp. Grönland Nordostkyst 1906—1908, 8, № 7.



Л. И. СМЕРНОВА

# ФИТОПЛАНКТОНЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 27 II 1956)

Во время работ 19-й Комплексной экспедиции Института океанологии Академии наук СССР в августе — октябре 1954 г. на экспедиционном судне «Витязь» была охвачена океанологическим исследованием большая акватория в северо-западной части Тихого океана от Курильской гряды до 71° в. д. и от 52°57' до 30°52' с. ш., т. е. область океана с явным влиянием как теплого течения Куро-сио, так и холодного течения Ойя-сио. В связи с этим представляет большой интерес рассмотрение качественного состава фитопланктона и его изменение в районах, находящихся под влиянием этих течений. В настоящем сообщении фитопланктон рассматривается для поверхностного слоя 0—50 м, характеристика температурных условий также выведена как средняя для того же слоя.

В составе фитопланктона исследованного района океана насчитывается 131 вид: диатомовых 76 (58%), перидиней 50 (38%), остальных (кремнежгутиковых, зеленых и синезеленых) всего 5 видов (4%).

При рассмотрении распределения фитопланктона в целях биологического районирования исследованной акватории океана, все виды водорослей, как принято (<sup>4,6</sup>), разделены на 4 комплекса с разной экологической характеристикой, т. е. на виды тепловодные, умеренно-тепловодные, умеренно-холодноводные и холодноводные. Наиболее разнообразен был тепловодный комплекс, включающий 55 видов (42%), умеренно-тепловодный составлял 19 видов (14%), умеренно-холодноводный 27 видов (21%), холодноводный 10 видов (8%); остальные 20 видов (15%) отнесены к видам с широким экологическим диапазоном или к видам с неопределенной характеристикой. В первую очередь следует отметить, что в составе указанных экологических комплексов довольно резко меняется соотношение диатомей и перидиней (табл. 1).

Как видно из табл. 1, для холодноводного комплекса характерно преобладание диатомей над перидиней, число их видов в 4 раза превышало число видов перидиней. В умеренно-холодноводном комплексе диатомей продолжали играть первенствующую роль, число их видов в 3,5 раза более числа видов перидиней. В умеренно-тепловодном комплексе возросла роль перидиней, хотя число видов диатомовых водорослей все же в 2 раза больше

Таблица 1

Состав экологических комплексов в фитопланктоне северо-западной части Тихого океана (август — октябрь 1954 г.)

Комплексы	Общее число видов	В том числе			Отношение перидиней к диатомей
		перидиней	диатомей	остальные	
Тепловодный	55	36	18	1	2 : 1
Умеренно-тепловодный	19	6	12	1	1 : 2
Умеренно-холодноводный	27	6	21	—	1 : 3,5
Холодноводный	10	2	8	—	1 : 4

ше. Зато для тепловодного комплекса характерно преобладание перидиней — число видов перидиней в 2 раза больше, чем диатомей.

Интересно было проследить отношение фитопланктона к температурным условиям в исследуемый период. На рис. 1 приведен график состава фитопланктона по указанным экологическим комплексам при температуре воды от 3 до 25° (средняя для слоя 0—50 м). Как видно из графика, тепловодный комплекс фитопланктона в исследуемом сезоне в основном был приурочен к водам, имеющим температуру свыше 18—19°, где его видовой состав составлял до 100% от общего количества видов. Умеренно-холодноводный

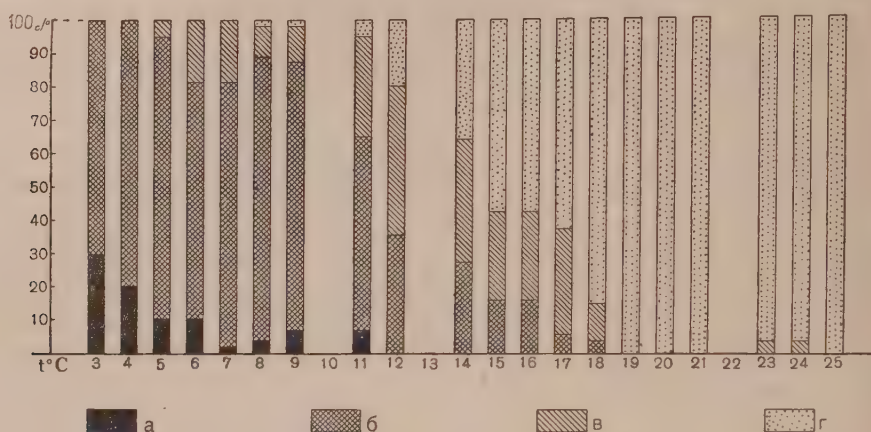


Рис. 1. Экологические комплексы (число видов в процентах) в составе фитопланктона при разных температурных условиях в северо-западной части Тихого океана (для слоя 0—50 м). а — холодноводный комплекс, б — умеренно-холодноводный комплекс, в — умеренно-тепловодный комплекс, г — тепловодный комплекс

комплекс видов распределялся преимущественно в воде с температурой 3 до 9—11° (до 85% от общего количества видов). Большого видового разнообразия, как указывалось выше, холодноводного и умеренно-тепловодных комплексов в это время года не наблюдалось, они занимали второстепенное значение в фитопланктоне и встречались главным образом: первый (30% от общего числа видов) при температуре 3—4° и второй (до 45% при температуре 11—17°.

В табл. 2 приводится список наиболее характерных видов в составе фитопланктона и их частота встречаемости. Холодноводный арктический вид *Ceratium arcticum* (Ehrbg.) Cleve имел очень ограниченное распространение только в районе Курильских островов в основном при температуре 3—4°, *Rhizosolenia hebetata* f. *hiemalis* Gran. и *Rh. alata* f. *curvirostris* Gr. холодноводные формы бореальных видов имели более южное распространение. Они были отмечены также в северо-восточной части исследованиями района, при температуре 9—11°. Умеренно-холодноводные бореальные виды *Ceratium longipes* (Bail.) Gran., *C. fusus* (Ehrbg.) Dujardin, *Chaetoceros atlanticus* Cleve и *Ch. concavicornis* Mangin, одни из основных форм фитопланктона Охотского моря, обитали преимущественно на севере исследуемого нами района в водах со средней температурой до 12°. Умеренно-тепловодные виды *Ceratium tripos* (O. F. Müller) Nitzsch., *C. macroceratium* (Ehrbg.) Cleve, *Thalassiosira subtilis* (Ostf.) Gran. и *Ch. affinis* Lauder при низкой температуре воды в 3—4° не были отмечены. Они большей частью встречались в смешанной зоне и их обитание было приурочено главным образом к водам с средней температурой до 18°. Тепловодные виды *Ceratium massiliense* (Gour.) Jorgensen, *C. extensum* (Gour.) Cleve, *Ceratocorys horridum* Stein и *C. armata* (Schütt) Kofoid, *Pyrocystis pseudonociluca* (W. Thoms.) Murray, *P. fusiformis* (W. Thoms.) Murray и *P. hamulus* Cleve, *Chaetoceros coarctatus* Lauder, *Ch. peruvianus* Brighth., *Ch. messanensis* Castraca

Число станций	Характерных видов фитопланктона при разной температуре воды (в среднем для слоя 0—50 м)																						
	2	3	6	5	7	12	6	5	4	3	2	2	3	2	2	2	3	4	2				
<i>Ceratium arcticum</i>	++	++	+																				
<i>Rhizosolenia hebetata f. hiemalis</i>	++	++	++																				
<i>Rh. alata f. curvirostris</i>	++	++	++	+																			
Холодноводные виды																							
<i>Ceratium longipes</i>																							
<i>C. fusus</i>																							
<i>Chaetoceros atlanticus</i>	++	++	++	++																			
<i>Ch. concavicornis</i>	++	++	++	++	++																		
Умеренно-холодноводные виды																							
<i>Ceratium tripos</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++				
<i>C. macroceros</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++				
<i>Thalassiosira subtilis</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++				
<i>Chaetoceros affinis</i>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++				
Умеренно-тепловодные виды																							
<i>Ceratium massiliense</i>																							
<i>C. extensum</i>																							
<i>Ceratocorys horrida, C. armata</i>																							
<i>Pyrocystis pseudonociflca,</i>																							
<i>P. fusiformis, P. hamulus</i>																							
<i>Chaetoceros coarctatus</i>																							
<i>Ch. peruvianus</i>																							
<i>Ch. messanensis</i>																							
<i>Ethmodiscus rex</i>																							
<i>Trichodesmium Thiebauti</i>																							
Температура °C	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25



*Ethmodiscus rex* Wallich и *Trichodesmium Thiebauti* Gomont были отмечены преимущественно на юге исследуемого района и характеризовали субтропический и тропический фитопланктон.

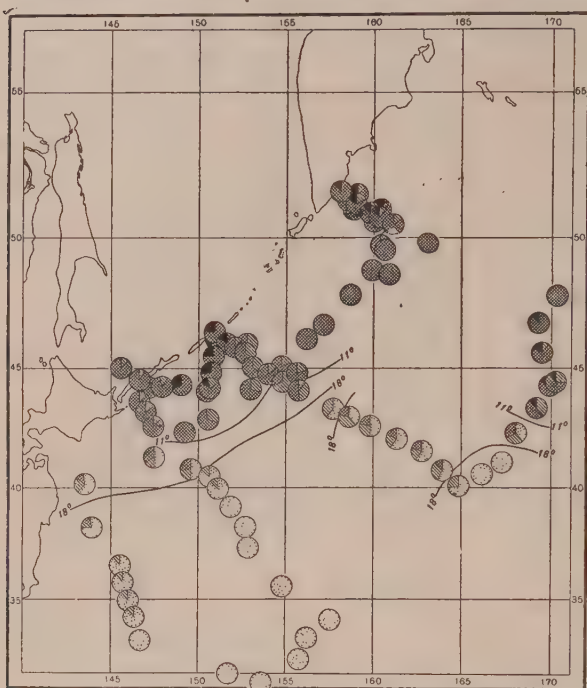


Рис. 2. Распределение экологических комплексов (число видов в процентах) в северо-западной части Тихого океана в августе — октябре 1954 г. (для слоя 0—50 м). Обозначения те же. Жирными линиями нанесено распределение средней температуры воды в поверхностном слое до 50 м

Таким образом, в исследуемый период времени в августе — октябре 1954 г. в северо-западной части Тихого океана распределение тепловодных видов фитопланктона было преимущественно приурочено к югу от 42° с. ш. (рис. 2), что примерно согласуется с данными по зоопланктону (1, 2, 5). Эта широта, по-видимому, является своеобразной границей массового проникновения тепловодной флоры и здесь заканчивается проникновение некоторых холодноводных форм. Понятно, что указанная широта изменяется в отдельных районах в зависимости от положения северной границы вод Куро-сио, от силы пульсации. Вся акватория Курило-Камчатской впадины, включая и район подводного хребта Зенкевича, а также северо-восточный

часть исследуемого нами района являются областью распространения умеренно-холодноводных форм фитопланктона, что хорошо согласуется с основным потоком вод Ойя-сио. Заслуживает внимания сведение, что и по анализу диатомовых отложений (3) вся Курило-Камчатская впадина характеризуется остатками преимущественно холодноводной флоры, только у самых южных островов, где сильнее сказывается влияние течения Куро-сио, наблюдается в осадках включение теплолюбивых видов диатомей.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
29 VII 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Г. Богоров, М. Е. Виноградов, ДАН, 102, № 4 (1955). <sup>2</sup> К. Бродский, ДАН, 101, № 5 (1955). <sup>3</sup> А. П. Жузе, Т. В. Сечкина, Тр. ИОА, 12 (1955). <sup>4</sup> И. А. Киселев, Тр. ГОИН, в. 1 (13) (1947). <sup>5</sup> Е. А. Лубны-Герц, ДАН, 101, № 3 (1955). <sup>6</sup> E. C. u p p, Bull. Scripps Inst. Oceanogr., 5, № 1 (1943).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Г. В. ЛОПАШОВ

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ СОСУДИСТОЙ  
ОБОЛОЧКИ В ГЛАЗАХ АМФИБИЙ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 18 I 1956)

Применение точных экспериментальных методов (изоляции, пересадок и маркировок) позволило разрешить вопрос о происхождении клеточных материалов ряда мезенхимных закладок и о механизмах их развития. Было показано, что мезенхима и ее производные имеют двоякое происхождение: из мезодермы (мезодермальная мезенхима) и из нервного гребня (и нервной закладки — нейральная мезенхима или эктомезенхима) (<sup>2,10</sup>), и что схожие по дифференцировке клетки могут возникать как из этих разных источников, примером чего могут служить хрящи, так и из разных частей внутри них, что показано для меланофоров (<sup>12</sup>), клеток крови (<sup>8</sup>) и др. Исследовано происхождение и способ образования слуховых капсул (<sup>6</sup>), частей черепа и жаберных дуг (<sup>2,10</sup>), но происхождение и механизмы формирования сосудистой оболочки глаза остались неисследованными, за исключением хроматофор радужины (<sup>7</sup>), для которых показано нейральное происхождение.

Настоящая работа ставит целью исследование механизма возникновения сосудистой оболочки, происхождения ее клеток и их отношений друг к другу в ходе развития. Поскольку излагаемые опыты ставились в связи с проблемой роли сосудистой оболочки в развитии нейральных частей глаза (<sup>3-5</sup>), здесь затрагивается также вопрос о ее воздействии на развитие нейральной закладки глаза. Опыты и анализ нормального развития были проделаны на аксолотле (*Amblystoma mexicanum*), тритоне (*Triturus taeniatum*), остромордой и прудовой лягушках (*Rana arvalis* и *R. esculenta*). Фиксация — жидкостью Буэна; окраска — борным кармином + блаушварцем В с пикриновой кислотой.

1. Отношение мезодермальной и нейральной мезенхимы к зачаткам глаза определялось путем комбинации глазных пузырей с источниками мезенхимы в эксплантатах при совместном завертывании их в эктодермальную оболочку. При комбинации с мезодермой боковых пластинок (54 случая) или прехордальной пластинки (5 случаев) нейрул мезодермальная мезенхима внутри эксплантатов образует разнообразные тяжи и выстилки, иногда схожие с сосудами, но не образует единой сети, заполняющей пространство эксплантатов. Также тяжи могут вплотную подходить к зачаткам глаз, иногда прилегая к части их поверхности, но не окружая их. Зачатки глаз сохраняют небольшую полость, не раздуваясь значительно; пигментный эпителий возникает на небольших участках стенок таких глаз.

Комбинация с источниками нейральной мезенхимы осуществлялась: 1) завертыванием глазных пузырей вместе с нервным валиком в эктодерму нейрулы (31 случай); 2) завертыванием глазных пузырей в эктодерму головы стадии глазного пузыря, в составе которой сохранялся нервный гребень (26 случаев, в 12 зачатки глаз не отделялись от эктодермы). В опытах первого типа мезенхимы в эксплантатах оказывается заметно меньше. Мезенхима образует сети, которые, особенно в опытах второго типа, закономерно окружают глаз (см. рис. 1). Клетки мезенхимы складываются в слой, обходящий глаз на значительном расстоянии; от этого слоя в направлении

глаза отходят тонкие бесклеточные нити, связывающиеся с его поверхностью и образующие широкие петли вокруг пигментного эпителия. Вещество, из которого состоят эти нити, повидимому, переходит на поверхность глаза и создает на ней бесклеточную пленку.



Рис. 1. Образование первичной мезенхимной оболочки (п.м.о.), обходящей на расстоянии зачатка глаза параллельно его поверхности, в свободно-плавающем эксплантате (аксолотль)

В большинстве опытов эксплантаты свободно плавали в растворе и заметно раздувались; в той или иной мере раздувались и находящиеся в них зачатки глаз. В некоторой же части случаев эксплантаты прирастали к стеклянному дну, что вызывало натяжение их эктодермы и ограничение объема эксплантатов, как это было описано для опытов на стадии нейрулы (<sup>1</sup>). В подобных случаях возникающая мезенхимная оболочка не образует обширных петель, а располагается вблизи поверхности глаза (см. рис. 2); отдельные мезенхимные клетки лежат непосредственно на пигментном эпителии. Но основная структура оболочки та же: слой клеток, располагающихся вокруг глаза и посылающих к нему бесклеточные нити. Таким образом нейральная мезенхима образует настоящие закономерные оболочки вокруг глаз и без мезодермальной мезенхимы. То, что она обходит глаза на расстоянии, позволяет думать, что она обладает отрицательным средством (<sup>9,14</sup>) к зачатку глаза, почему и образует вокруг глаз, но на расстоянии, целостную оболочку, слабо связанную с ними бесклеточным веществом в виде нитей. Но это выявляется с ясностью лишь там, где эксплантаты могут раздуваться; в нормальном же развитии мезенхимная оболочка прижимается к глазу, и эти отношения выявляются лишь с трудом.

2. Какую роль играют процессы, подобные описанному, в нормальном развитии сосудистой оболочки? Формирующиеся вокруг глаза мезенхимные оболочки состоят, прежде всего, из нейральной мезенхимы, которая очень рано окружает зачатки глаз в нормальном развитии (<sup>2,10</sup>). Уже на стадии глазных пузырей вокруг зачатков глаз, особенно сверху, образуется мезенхимная сеть, но она не прилегает к глазу вплотную. Такая же картина сохраняется и позже, а на стадии раннего глазного бокала (стадия 33—34 для аксолотля, стадия 18 для бесхвостых амфибий) вид мезенхимной оболочки окружающей глаз со стороны его наружного тонкого листка (пигментного эпителия), отличается от картин в сжатых эксплантатах (см. рис. 2) лишь



несколько меньшим расстоянием от оболочки до поверхности глаза. Эта мезенхимная оболочка, как и на более ранних стадиях, легко снимается с глаза, что указывает на слабость их скрепления друг с другом. Таким образом, картины в эксплантатах отражают положение вещей в норме. Очевидно, первый этап формирования сосудистой оболочки состоит в том, что вокруг глаза формируется окружающая его первичная мезенхимная оболочка, состоящая из нейтральной мезенхимы, клетки которой плотно связаны друг с другом, но с поверхностью глаза связаны лишь тонкими бесклеточными нитями.

3. Формирование окончательного строения сосудистой оболочки в глазах происходит во втором этапе ее развития. До момента начала кровообращения в мезенхимных оболочках нормальных глаз нет ни крови, ни сосудообразующих клеток. Вскоре после начала биений сердца, в одно время с началом тока крови в жабрах, в петлях первичной мезенхимной оболочки появляются сосудообразующие клетки и первичные эритробласты. У бесхвостых амфибий они тогда же входят и в заднюю камеру глаза (где линза отходит от дна сетчатки), давая начало сосудам гиалоидного кровообращения (которых нет у хвостатых) <sup>(13)</sup>. Вслед за этим начинается собственно формирование сосудов как в задней камере, так и в петлях первичной сосудистой оболочки, начиная с заднего полюса глаза, и одновременно, скрепление мезенхимной оболочки с глазом отчетливо возрастает (что обнаруживается в опытах их отделения друг от друга). На срезах нормальных глаз вытупившихся личинок (см. рис. 3) хорошо видны отличия связанных в слой пигментирующихся клеток первичной сосудистой оболочки и лежащих в ее петлях бесцветных капилляров, отличающихся своим происхождением. Можно думать, что входящие мезодермальные клетки сосудов и закрепляют первичную оболочку на глазах.

В этом есть как будто противоречие с тем, что сосуды образуются и в отсутствие тока крови в изолированных головах и хвостах зародышей бесхвостых амфибий <sup>(11)</sup>. Но в таких случаях в глазу возникают лишь сосуды гиалоидного кровообращения. В сосудистой же оболочке зеленой лягушки <sup>(5)</sup> и аксолотля в отсутствие кровообращения нет не только эритроцитов, но и клеток сосудов. Повидимому, сосудообразующие мезодермальные клетки входят в первичную сосудистую оболочку лишь вместе с током крови.

4. Этапы формирования сосудистой оболочки отражаются и на процессах образования пигментного эпителия и сетчатки. Из изложенных ранее <sup>(3, 5)</sup> данных следует, что пигментный эпителий возникает в зоне окружения зачатка глаза первичной мезенхимной оболочкой, под ее влиянием, но пигментацию усиливает обтекание кровью. Однако сосуды образуются и в задней камере глаза, но там пигментный эпителий не возникает. Если рассмотреть этапы формирования оболочек глаза, станет ясно, что механизм расчленения зачатка глаза на пигментный эпителий и сетчатку построен не на прямых однократных воздействиях (индукциях), а на наступающих в разное время соотношениях участков глаза с мезенхимой и кровью. При облегании задней стенки зачатка глаза мезенхимой эта стенка прогрессивно утончается, и в ней начинает образовываться пигмент. Тем самым пигментный эпителий



Рис. 2. Образование первичной мезенхимной оболочки (п. м. о.), лежащей на небольшом расстоянии от поверхности глаза, в приспособленном ко дну эксплантате (аксолотль)

готовляется ко второму этапу, когда в сосудистой оболочке, проходя по ее поверхности, образуются сосуды и начинает течь кровь, чем усиливаются уже начавшие возникать особенности.

Сосуды же гиалоидного кровообращения подходят у бесхвостых амфибий к сетчатке, которая: а) не подвергалась такому предварительному влиянию первичной эктомезенхимной оболочки; б) покрыта защищающей ее донной мембраной. Они возникают лишь у бесхвостых амфибий, у которых

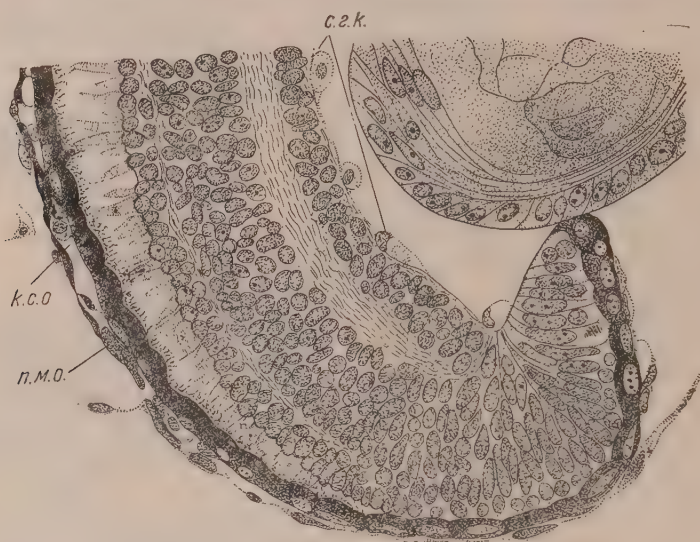


Рис. 3. Строение мезенхимной оболочки в глазах ранних личинок прудовой лягушки после наступления кровообращения. п. м. о.— первичная мезенхимная оболочка; к. с. о.— капилляры сосудистой оболочки; с. г. к.— сосуды гиалоидного кровообращения

донная мембрана развивается очень рано и интенсивно, и уже на стадии глазного пузыря будущая сетчатка отличается от будущего пигментного эпителия по толщине и степени устойчивости развития. Следовательно, расчленение зачатка глаза на сетчатку и пигментный эпителий, наряду с другими условиями<sup>(1, 5)</sup>, связано со временем подхода мезенхимы и крови к разным частям зачатка.

5. Таким образом, выясняются механизмы возникновения сосудистой оболочки глаз личинок амфибий. Она составляется как клетками нейральной так и мезодермальной мезенхимы. Образование первичной мезенхимной оболочки подготавливает пигментный эпителий к восприятию действия крови. Два этапа ее формирования связаны с этапами изменения обменных систем зародыша и его физиологического отношения к среде. Взаимодействие глаза и оболочки, имея свои особые закономерности, видоизменяются в связи с указанными изменениями зародыша в целом, связанными с началом кровообращения и превращением зародыша в личинку.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 48, 634 (1945). <sup>2</sup> Г. В. Лопашов, Усп. совр. биол., 20, 155 (1945). <sup>3</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 53, 181 (1946). <sup>4</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 60, 1281 (1948). <sup>5</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 77, 933 (1951). <sup>6</sup> Д. П. Филиатов, Arch. Entw.-Mech., 110, 1 (1927). <sup>7</sup> R. B. Barden, J. exp. Zool., 90, 47 (1942). <sup>8</sup> M. Fukiwaga, Zool. Mag. (Japan), 60, 74 (1951). <sup>9</sup> J. Holffreter, Arch. exp. Zellforsch., 23, 169 (1939). <sup>10</sup> S. Hörstadius, The Neural Crest, Oxford Univ. Press, 1950. <sup>11</sup> J. Jolly, Bull. Biol. Fr. Belg., 78, 124 (1944). <sup>12</sup> M.-C. Nieuwenhoff, J. exp. Zool., 125, 199 (1954). <sup>13</sup> A. Rochon-Duvigneaud, Les yeux et la vision des vertébrés, Paris, 1943. <sup>14</sup> M. Spiegel, Ann. N. Y. Acad. Sci., 60, 1056 (1955).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

О. Г. СТРОЕВА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАЗВИТИЯ  
ПИГМЕНТНОГО ЭПИТЕЛИЯ И СЕТЧАТКИ У МЛЕКОПИТАЮЩИХ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузену 26 I 1956)

Для зародышей амфибий<sup>(3)</sup> и птиц<sup>(4, 6)</sup> показано, что разделение изначально однородного материала глазного пузыря на два различно дифференцированных листка — сетчатку и пигментный эпителий — зависит от условий, в которые попадают те или иные его клетки. Одним из начальных факторов, определяющих дифференцировку пигментного эпителия у амфибий, является облегание задней стенки глазного пузыря мезенхимой. При контакте с ней, его клетки уплощаются, располагаются в один ряд и вскоре на ней начинается накопление пигментных гранул. С началом кровообращения происходит резкое нарастание их пигментации. Наоборот, в условиях скопления клеток зачатка глаза и отсутствия как мезенхимы, так и непосредственного омывания кровью, весь глазной пузырь развивается в сетчатку<sup>(3)</sup>. Способность превращения пигментного эпителия и радужины в сетчатку сохраняется на личиночных стадиях у большинства амфибий<sup>(1, 2, 11)</sup>, а у тритонов и во взрослом состоянии<sup>(10)</sup>. На этом основана регенерация сетчатки. Но взрослые бесхвостые амфибии, рыбы, рептилии, птицы и млекопитающие не восстанавливают утраченной сетчатки. О стимуляции регенерационной способности сетчатки можно говорить только в том случае, если обратимость тканей глаза существует хотя бы на ранних стадиях эмбрионального развития. В связи с этим существенно знать условия формирования сетчатки глаза у зародышей млекопитающих.

Основная цель настоящей работы состоит в выяснении роли мезенхимы, окружающей зачаток глаза, для формирования пигментного эпителия у зародышей млекопитающих. Объектом исследования были крысы с темноокрашенными глазами. Зачатки глаз на стадии пузыря (11 день утробного развития, рис. 1 а) и бокала до начала пигментации (12 день, рис. 1 б), культивировались в передней камере глаза взрослых животных. Опыты (53 пересадки) разбиваются на 2 типа: культивация зачатков глаз обеих глазниц: А) с линзой и окружающей мезенхимой, Б) без мезенхимы, а часть без линзы, где А служит контролем для Б. Отделение мезенхимы и линзы от зачатков глаз мы производили хирургически в стерильных условиях с помощью заточенным стальным ножиком и стальной иглой под биноклем БС-1 при большом увеличении и при помощи трипсина<sup>(9)</sup>. Зачатки глаз имплантировались нами в переднюю камеру через разрез роговицы стеклянной пипеткой, диаметр которой незначительно превышал диаметр имплантата. Фиксация — жидкостью Ценкера (в течение 6 час.), проводка в парафин. В парафин заключался сектор глаза, состоящий из роговицы, радужины с находящимся между ними имплантатом. Толщина срезов — 10 мкм, окраска гематоксилином по Рего с докраской кислым фуксином\*.

**А. Культивация глазных зачатков с линзой и окружающей мезенхимой (28 шт.).** Глазные пузыри в

\* Пользуюсь случаем выразить благодарность Т. А. Липгарт, оказавшей мне большую техническую помощь при постановке опытов и обработке материала.

передней камере хорошо инвагинируют, и у них формируется типичная линза. Хотя зачатки глаз от 12-дневных зародышей представляют собой бокал с отшнурованной линзой, после 4 дня культивации степень дифференци-

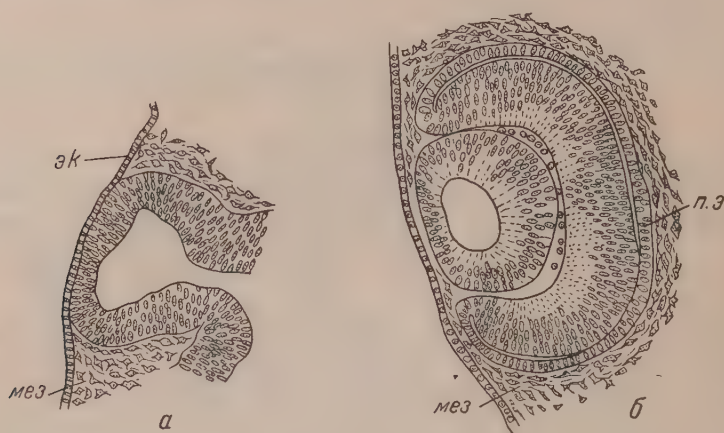


Рис. 1. Исходные стадии имплантации. *а* — глазной пузырь, *б* — глазной бокал, *эк* — эктодерма, *мез* — мезенхима, *п. э.* — пигментный эпителий. Цейсс. Ок. 7×, об. 20

ровки как первых, так и вторых практически одинакова. К этому времени пигментный эпителий уже значительно пигментирован. Его облегает плот-

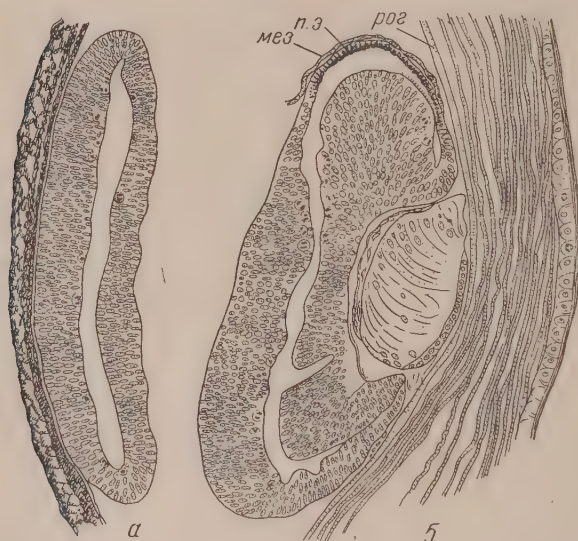


Рис. 2. Зачатки глаз, полностью или частично лишённые мезенхимы, после 6 дней культивации. *а* — имплантирован на стадии глазного пузыря без линзы и мезенхимы, развился целиком в сетчатку; *б* — имплантирован на стадии глазного бокала с линзой, против небольшого участка мезенхимы лежит пигментный эпителий; *рого* — роговица хозяина. Цейсс. Ок. 7×, об. 20. Репрод. 3:5

которое отставание во времени, дифференцировка и рост культивируемых эмбриональных глаз протекают типично.

Б. Культивация глазных зачатков без мезенхимы и линзы. Очистка от мезенхимы представляет большие те-

ный слой клеток мезенхимы, вытянутых параллельно стенке глаза. 6—7 дням культивации в сетчатке начинает дифференцироваться ганглиозный слой и формируется цилиарная зона. К 15 дню, когда крысам-донорам было 6 и уже 5 и 6 дней, сетчатка в имплантатах построена как у новорожденных крысят, т. е. расчленена на ганглиозный, внутреннюю сетчатый и ядерный слои и на недифференцированный наружный ядерный слой. О толще нормальной между ней и густо пигментированным пигментным эпителием лежит большая полость. Объем имплантатов много превышает первоначальный. Таким образом, несмотря на



ические трудности ввиду незначительности размеров зачатков глаз, неж-  
ности их тканей и плотности слипания с мезенхимой. Лишенные ее, они  
тохо удерживаются в глазу хозяина. Из 125 имплантатов после фиксации  
мло найдено 56 (31 имплантат, взятый на стадии глазного пузыря, и 25,  
ятых на стадии бокала): из них только 23 были частично или полностью  
ишены мезенхимы. Они зафиксированы в сроки от момента сразу после  
операции до 11 дня, но большая часть  
падает на 6—7 дни культивации. Резуль-  
таты по обоим возрастам ввиду сходства  
рассматриваются вместе.

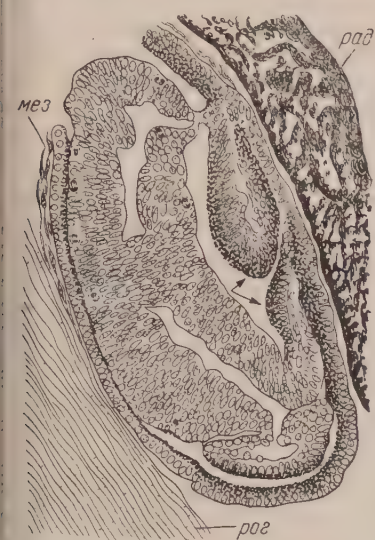


Рис. 3

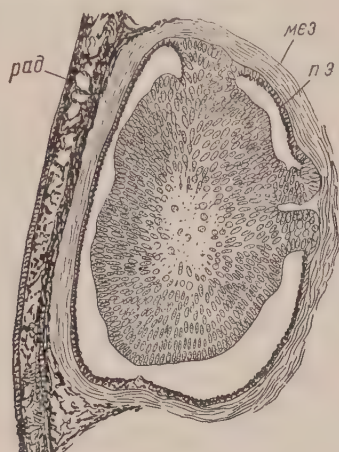


Рис. 4

ис. 3. Зачаток глаза, имплантированный на стадии глазного пузыря, после 6 дней культи-  
ции. Стрелкой указана пигментированная сетчатка. Внизу лежит пигментный эпителий,  
зникший в отсутствие мезенхимы; рад — радужина хозяина. Цейс. Ок. 7 ×, об. 40.  
Репрод. 3 : 5

ис. 4. Зачаток глаза, имплантированный на стадии глазного пузыря с мезенхимой без  
линзы, после 6 дней культивации. Цейс. Ок. 7 ×, об. 20. Репрод. 5 : 6

Зачатки глаз, лишенные мезенхимы, развиваются целиком в сетчатку  
шт., рис. 2а). Там, где мезенхима покрывает лишь часть пигментного эпи-  
лия (10 шт.), можно видеть переход последнего в типичную сетчатку в  
м месте, где мезенхима кончается (рис. 2б). Все имплантаты, которые не  
далось очистить полностью, и они окружены значительным слоем плотной  
езенхимы, дали типичные картины дифференцировки пигментного эпителия  
частично включены нами в раздел А. Таким образом, облачение зачатка  
аза мезенхимой у млекопитающих, как и у амфибий, является условием,  
г которого зависит дифференцировка пигментного эпителия. В отсутствие  
е мезенхимы в сетчатку превращаются даже те клетки, которые уже на-  
али развиваться как клетки пигментного эпителия (глаза от 12-дневных  
родышей.)

Однако эта закономерность не носит абсолютного характера. Если им-  
тантат облегаются единичными мезенхимными клетками, то возникает  
зможность развития по обоим путям: против них может лежать не только  
або пигментированный пигментный эпителий, но и хорошо выраженная  
тчатка (2 шт.). Наоборот, в местах, лишенных мезенхимы, обнаруживается  
або пигментированный пигментный эпителий (3 шт.) и, что интереснее  
его, сетчатка, содержащая пигментные гранулы (2 шт., рис. 3). Это гово-  
ит о количественном характере влияния мезенхимы. Наконец, появление  
пигментных гранул в отсутствие мезенхимы, особенно в сетчатке, указывает  
то, что этот процесс определяется не одной мезенхимой, но, возможно,  
другими еще неизвестными нам причинами.

Способность пигментного эпителия превращаться в сетчатку на ранних стадиях развития подтверждается и существованием у животных и человека таких врожденных уродств, как колобомы, при которых участки пигментного эпителия оказываются замещенными сетчаткой. Прежде образование колобом объяснялось дифференциальным ростом сетчатки, благодаря чему она, выворачиваясь наружу через глазную щель, занимает часть площади пигментного эпителия<sup>(8)</sup>. Однако этим нельзя объяснить появление атипичных колобом, лежащих вдали от глазной щели. Так как в месте расположения колобом всегда недоразвита сосудистая оболочка и склера Гайер<sup>(7)</sup> высказал предположение, что толкование их возникновения следует связать с дефектом в мезенхимных оболочках. Результаты нашего исследования дают, нам кажется, экспериментальное обоснование этой гипотезе.

Сетчатка располагается в виде бокала только в тех случаях, где в имплантатах сохраняется линза (рис. 2 б). Безлинзовые имплантаты принимают вид либо пузырьков со стенками равной толщины (рис. 2 а), либо плоских скоплений (рис. 4), либо, наконец, сетчатка ложится несколькими пластинами (рис. 3). Благодаря тому, что часть имплантатов оказалась плохо очищенной от мезенхимы, мы получили все варианты сочетаний: 1) бокалы с линзой и мезенхимой (рис. 2 а, 3); 2) с линзой без мезенхимы (рис. 2 б); 3) бокалы с линзой и мезенхимой (рис. 4); 4) с мезенхимой и линзой (серия А). Сравнение их показывает, что решающая роль в правильной ориентации сетчатки принадлежит линзе, и это правило не знает исключений.

**В ы в о д ы.** 1. Зачаток глаза млекопитающих способен целиком развиваться в сетчатку. Необходимым условием дифференцировки пигментного эпителия является нормальное формирование мезенхимных оболочек глаза.

2. Линзе, во всяком случае в изолированных зачатках глаз млекопитающих, принадлежит решающая роль в возникновении правильной бокаловидной формы сетчатки.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
26 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Драгомиров, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5, 741 (1939). <sup>2</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 69, 868 (1949). <sup>3</sup> Г. В. Лопашов, ДАН, 77, 933 (1951). <sup>4</sup> А. Нейфах, ДАН, 81, 949 (1951). <sup>5</sup> S. R. Detwiler, R. H. van Dyke, J. Exp. Zool., 126, 135 (1954). <sup>6</sup> F. Dorris, J. Exp. Zool., 78, 385 (1938). <sup>7</sup> K. Gaier, J. Exp. Zool., 89, 103 (1942). <sup>8</sup> J. Mann, Development Abnormalities of the Eye, Camb. Univ. Press, 1937. <sup>9</sup> H. Moscona, A. Moscona, J. Anat., 86, 287 (1949). <sup>10</sup> L. S. Stone, J. Exp. Zool., 113, 9 (1950). <sup>11</sup> H. Wachs, Arch. Entw.-Mech., 46, 328 (1920).



И. П. НИКИТИНА

## ИЗМЕНЕНИЯ ИНТЕРОЦЕПТИВНЫХ СОЛЕВЫХ РЕФЛЕКСОВ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ВВЕДЕНИИ СОЛИ В ОРГАНИЗМ

(Представлено академиком К. М. Быковым 22 II 1956)

В плане изучения некоторых сторон физиологии внутреннего химического анализатора (<sup>1-6</sup>) нами проведены исследования, относящиеся к выявлению особенностей кортикального анализа экспериментально нарушенного олевого баланса организма. Задачей данной работы было образование интероцептивного пищевого и двигательного-оборонительного рефлексов на рошение кишечной петли раствором поваренной соли и выяснение в дальнейшем характера протекания данных рефлексов в условиях избыточного оступления соли в организм.

Исследования проводились в условиях звуконепроницаемой камеры, на вух собаках (Милька, Нерика), имеющих выведенными наружу проток колоушной слюнной железы и отрезок изолированной кишечной петли по пособу Тири—Велла. Предварительно у обеих собак были выработаны кстероцептивные условные рефлексy у Мильки на звонок и «свет, левый» и Нерика — на касалку с ритмом 1 раз в 2 сек. (положительный раздражель) и 1 раз в 5 сек. (дифференцировочный раздражитель). Интероцептивными раздражителями служили раствор поваренной соли (1% NaCl у Мильки и 1,5% раствор NaCl у Нерика), являющийся положительным сигналом, вода — дифференцировочный сигнал, поступающие в изолированный отрезок кишки через тонкий резиновый зонд. Количество вливаемой жидкости было постоянным и составляло как для раствора, так и для воды 35—40 мл за 30 сек.; постоянной была и их температура. Условные рефлексy кстероцептивные и интероцептивные) образовывались у Мильки на пищевом подкреплении сухарным порошком, у Нерика — на электрокожном подкреплении (удар индукционного тока на 1—2 см выше порогового в левую заднюю лапу). Соответственно этому производилась регистрация величины (в делениях шкалы) слюноотделительного рефлекса или велась кимографическая запись движения лапы животного (<sup>7</sup>) и характера дыхания.

Пищевой условный рефлекс на орошение кишечной петли 1% раствором соли образовался довольно легко и быстро. Проявившись на 12-м сочетании, он составил 7 делений шкалы, к 46—58 сочетаниям стал довольно постоянным, возросши до 13—14 делений шкалы, и укрепился после 70 сочетаний.

Дифференцировка образовалась достаточно быстро: при 8-м применении дифференцировочного агента слюноотделение отсутствовало, в то время как положительный условный сигнал давал 14 делений шкалы. Для иллюстрации приводим один из опытов (табл. 1).

На примере этого опыта отчетливо видно также наличие последовательного торможения, имевшего место после применения интероцептивной дифференцировки и сказавшегося в снижении не только следующего за ним положительного интероцептивного рефлекса, но и положительного кстероцептивного рефлекса на звонок. У Нерика интероцептивный двигательный-оборонительный рефлекс в виде многократных подъемов лапы и учаще-

ния дыхания впервые проявился на 16-м сочетании, с 38-го сочетания стал достаточно постоянным, к 70 окончательно упрочился. Дифференцировка (на орошение кишечной петли водой) наметилась после 4 применений, после 8 применений стала постоянной. Однако дифференцировка часто не была полной и наряду с отсутствием двигательной реакции иногда имел место незначительные подъемы лапы в начале или конце действия тормозного условного раздражителя.

Таблица 1

24 XII 1952 г., Милька

Время	Условн. раздражитель	№ раз-дражения	Время изолдр. действия, сек.	Латентн. период, сек.	Условн. слюноотдел.	Безусловн. слюноотдел.	Последствие
14 <sup>14</sup>	Св., лев.	184	30	4	35	100	102
14 <sup>19</sup>	Зв. 1	246	30	4	47	127	228
14 <sup>23</sup>	Св., лев.	185	30	8	26	111	114
14 <sup>28</sup>	NaCl	124	совпадающий				
14 <sup>35</sup>	NaCl	125	30	8	14	103	118
14 <sup>40</sup>	Вода	8	30	—	0	—	—
14 <sup>46</sup>	NaCl	126	30	12	5	93	102
14 <sup>51</sup>	Зв. 1	247	30	5	29	114	109

Таким образом, эти факты указывают на способность внутреннего химического анализатора осуществлять достаточно тонкий анализ с вычлениением из общего содержимого кишечного тракта солевых веществ.

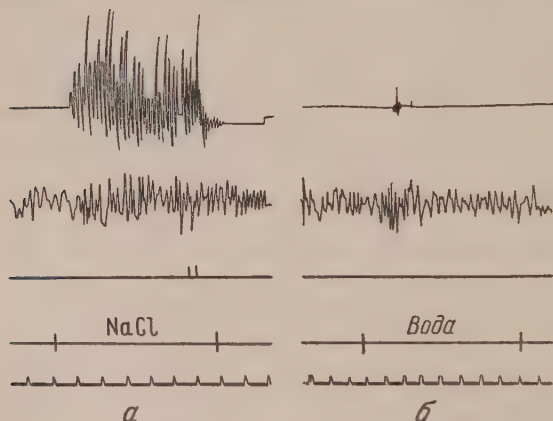


Рис. 1. а — положительный двигательнo-оборонительный условный рефлекс на орошение кишечной петли 1,5% NaCl; б — дифференцировка на орошение кишечной петли водой. Сверху вниз: движение задней конечности; дыхание; отметка безусловного раздражителя; отметка условного раздражителя; отметка времени 5 сек.

Представляло интерес проследить в дальнейшем какое влияние на характер протекания описанных интероцептивных солевых рефлексов окажет временное и незначительное увеличение поступления NaCl в организм.

Для выяснения этого вопроса вначале устанавливался предварительный фон величины и характера интероцептивных солевых и экстероцептивных рефлексов. Вместе с тем неоднократно проверялось влияние 3—4-дневного перерыва в работе на величину и характер указанных условных рефлексов. Как показали опыты, исходный фон условно-рефлекторно-

деятельности был постоянным, а кратковременный перерыв в работе не вносил существенных изменений. В дальнейшем, в течение 3 дней собаке давалась дополнительная солевая нагрузка путем интаректального введения 200 см<sup>3</sup> 2% раствора NaCl по 2 раза в день. Приводим один из характерных опытов (табл. 2).

Как видно из сравнения результатов опытов, приведенных в табл. 1 и табл. 2 экстероцептивные солевые рефлексy после солевой нагрузки остались на прежнем уровне, в то время как интероцептивный рефлекс снизился, а дифференцировка несколько растормозилась. Аналогичные результаты были получены при 4-кратном повторении этой серии опытов.

Таблица 2

Опыт 31 XII 1952 г., Милька. Второй день после дополнительной солевой нагрузки в течение 3,5 дней

Время	Условн. раздражитель	Милл. разд-ражен.	Латент. период, сек.	Условн. слюноот-деление	Безусловн. слюноот-дел.	Последней-ствие
13 <sup>20</sup>	Св., лев.	192	9	36	115	105
13 <sup>24</sup>	Зв. 1	253	5	42	109	108
13 <sup>32</sup>	Зв. 1	254	2	42	111	104
14 <sup>02</sup>	Зв. 1	255	8	21	98	117
14 <sup>07</sup>	NaCl	134	5	6	60	62
14 <sup>12</sup>	Вода	11	—	0	—	—
14 <sup>19</sup>	NaCl	135	—	0	38	43
14 <sup>23</sup>	Вода	12	12	3	—	—
14 <sup>28</sup>	Св., лев.	193	15	15	31	29

В последующие дни происходило постепенное восстановление положительного интероцептивного условного рефлекса и дифференцировки. Полное восстановление обычных величин до нормы наблюдалось к 5—7 дню после прекращения введения солевого раствора.

Такую же картину изменения интероцептивных солевых условных рефлексов после дополнительной солевой нагрузки мы получили и на другой собаке, у которой базой для выработки экстеро- и интероцептивных рефлексов служила двигательно-оборонительная реакция.

Как видно из приведенных кимограмм (рис. 1 — запись одного из контрольных опытов, рис. 2 — после введения солевого раствора), дополнительное введение в организм поваренной соли приводит к значительному уменьшению величины положительного интероцептивного солевого рефлекса, что выражается в удлинении латентного периода, уменьшении силы

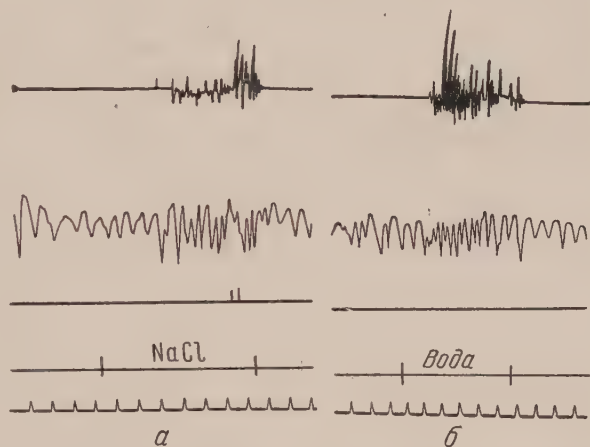


Рис. 2. а — положительный двигательно-оборонительный условный рефлекс после насыщения организма NaCl; б — дифференцировка на орошение кишечной петли водой после насыщения организма NaCl. Обозначения те же

урежении частоты двигательно-оборонительной реакции. Дифференцировка в значительной мере растормаживается и ответная реакция на орошение кишечной петли водой в этих условиях мало отличается от условной реакции на солевой раздражитель. Таким образом, и в этом случае наряду с растормаживанием положительного условного рефлекса на солевой раствор имеет место растормаживание дифференцировки на воду, что является не только показателем измененного функционального состояния внутреннего химического анализатора, но и свидетельствует также о наличии коргирующих влияний со стороны коры головного мозга.

В дополнение к описанному мы провели серию опытов по биохимическому анализу мочи. В течение длительного времени во время постановки контрольных опытов определялось количество NaCl по способу Мора

в утренней порции мочи, которое оказалось в этот период равным в среднем 0,08%. При дополнительном введении NaCl произошло соответственное увеличение хлоридов в моче, в среднем до 0,15—0,21%. Эти величины несомненно говорят о том, что производимое нами увеличение поступления соли в организм вызывает ряд процессов, направленных на восстановление нарушенного солевого баланса в нем.

Лаборатория физиологии высшей нервной деятельности  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
30 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. Ш. Айрапетьянц, Высшая нервная деятельность и рецепторы внутренних органов, Изд. АН СССР, 1952. <sup>2</sup> К. М. Быков, Кора головного мозга и внутренние органы, 1954. <sup>3</sup> Н. Е. Василевская, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 3 (1949); Физиол. журн. СССР, 61, 2 (1955). <sup>4</sup> И. П. Павлов, Полн. собр. соч., 4, 1951, стр. 13. <sup>5</sup> А. А. Савич, Диссертация, СПб, 1913. <sup>6</sup> С. Б. Хазен, Диссертация, СПб, 1908. <sup>7</sup> Н. Н. Полякова, Физиол. журн. СССР, 41, № 1, 103 (1955).



Н. А. ТЕЛЕНГА

# ПОВЫШЕНИЕ МЮСКАРДИНОЗА У СВЕКЛОВИЧНОГО ДОЛГОНОСИКА ПРИ ПОМОЩИ ГЕКСАХЛОРАНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 14 I 1956)

Попытки применения мюскардинных грибов для борьбы со свекловичным долгоносиком проводились неоднократно (<sup>1,2</sup>), однако не дали положительных результатов. В основе этих работ лежало простое внесение инфекционного начала в почву без непосредственного воздействия на долгоносика.

Нашими опытами предусматривалось воздействие на личинки долгоносика гексахлораном с тем, чтобы, ослабив сопротивляемость их, активизировать развитие мюскардины. Опыты проведены в полевых условиях в колхозе Искра, Александровского района Кировоградской обл. При посеве сахарной свеклы почвенный (25%) гексахлоран в смеси с минеральными удобрениями вносился комбинированной свекловичной сеялкой в рядки. Норма расхода гексахлорана составляла 6—8 кг/га. В дальнейшем систематически проводились раскопки почвы; каждый раз в каждом варианте опыта бралось 16 почвенных проб по 0,25 м<sup>2</sup> для учета численности личинок и куколок долгоносика и их пораженности мюскардиной. Кроме того, в ряде колхозов проводились осенние контрольные раскопки (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние гексахлорана на развитие мюскардины у свекловичного долгоносика

Варианты опыта (норма внесения ГХЦГ в почву)	14—19 VII		13—16 VIII		16—18 IX		Число зимующих жуков на 1 м <sup>2</sup>
	число личинок на 1 м <sup>2</sup>	% мюскар- диноза	число личинок и куколок на 1 м <sup>2</sup>	% мюскар- диноза	число личи- нок, куко- лок и жу- ков на 1 м <sup>2</sup>	% мюскар- диноза	
Колхоз „Искра“							
8 кг/га . . . .	28	0	144	3,3	66	70,0	6,8
6 кг/га . . . .	37	0	167	3,0	79	55,2	10,2
Контроль . . . .	53	0	171	3,2	84	45,5	18,8
Колхоз им. Хру- щева							
6 кг/га . . . .					35	80,0	3,0
Контроль . . . .					43	41,3	15,0
Колхоз „Аврора“							
6 кг/га . . . .					8	62,5	2,2
Контроль . . . .					27	50,5	9,0

Вначале (14—19 VII) в опытах отмечалось заметное снижение численности личинок долгоносика. В августе при дозировке 6 кг/га действие гексахлорана прекратилось совсем, а при дозировке 8 кг/га сохранялось, но было ослаблено. Численность личинок к этому периоду значительно увеличилась, и первоначальная разница между опытом и контролером почти сгладилась. В сентябре во всех вариантах опыта произошло снижение чис-

ленности долгоносика за счет массовой гибели личинок младших возрастов а также значительное увеличение гибели куколок от мюскардины.

Так как усиление развития мюскардины при внесении гексахлорана в почву происходит лишь в куколках долгоносика, то в ранее проведенных учетах разницы в мюскардинозе на опытных и контрольных участках не было, резкое же увеличение мюскардиноза отмечается только к осени.

Таким образом установлено, что при внесении гексахлорана в почву гибель долгоносика от мюскардины повышается. Наряду с этим выяснилось, что при внесении гексахлорана в почву происходит отставание в темпах развития личинок свекловичного долгоносика (см. табл. 2).

Таблица 2

Соотношение стадий свекловичного долгоносика (в %) в зависимости от внесения в почву гексахлорана (16 IX 1955 г.)

Варианты опыта (норма внесения ГХЦГ в почву)	Жуков	Куколок	Личинок
8 кг/га . . . . .	32,7	47,7	19,6
6 кг/га . . . . .	29,0	42,3	28,7
Контроль . . . . .	40,0	46,8	13,2

Из табл. 2 видно, что в результате задержки развития личинок на участках, на которых вносился ГХЦГ, среди оставшихся живых особей долгоносика доля жуков оказалась на 18—27,5% меньше, чем в контроле. Это имеет весьма важное значение в связи с тем, что личинки и куколки долгоносика в течение зимы погибают.

Анализ причин, обуславливающих полученный эффект, приводит к выводу, что основное

значение в наших опытах имело не непосредственное действие гексахлорана как инсектицида, а гибель куколок от мюскардины и задержка развития личинок. Поскольку до сентября процент мюскардиноза был незначительным и во всех вариантах опыта одинаковым, разницу в численности долгоносика можно отнести за счет непосредственного действия гексахлорана как инсектицида. На участке с внесением 8 кг гексахлорана численность всех стадий долгоносика уменьшилась на 22% по сравнению с контролем, а при дозировке 6 кг — на 6,6% (табл. 1), численность же зимующих жуков снизилась в значительно большей степени — соответственно, на 63,8% и на 45,7%. Отсюда очевидно, что уменьшение численности жуков на опытных участках связано в основном с усилением деятельности мюскардины.

Отмеченное влияние гексахлорана можно объяснить тем, что он вызывает физиологическое ослабление личинок и куколок долгоносика, чем создаются благоприятные условия для развития мюскардин, возбудители которых присутствуют в теле свекловичного долгоносика в качестве симбионтов<sup>(3)</sup>. При внесении ГХЦГ в почву он через корневую систему проникает в ткани растений и придает им токсические свойства. Питание слабс токсичированными растениями не губит личинок, но вызывает у них патологические изменения.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что применение микробиологического метода борьбы с вредными насекомыми путем использования патогенных грибов должно предусматривать предварительное воздействие на вредителя инсектицидами. Это может быть достигнуто путем применения смесей спор патогенных грибов и инсектицидов.

Институт энтомологии и фитопатологии  
Академии наук СССР

Поступило  
14 I 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Линдеман, Тр. Мироновск. опытно. ст., отд. энтомолог., в. I, 1 (1927).
- <sup>2</sup> В. П. Поспелов, Свекловичный долгоносик и меры борьбы с ним, изд. 2, 1913.
- <sup>3</sup> В. П. Поспелов, Научн. тр. Инст. энтомологии и фитопатологии АН СССР, 1, 12 (1950).

Ю. С. БОЧАРОВ

## К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ «СВЕТЛЫХ КЛЕТОК» ЭПИДЕРМИСА ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 21 II 1956)

Под названием «светлых клеток» были описаны Массоном <sup>(1)</sup> особые клетки в эпидермисе взрослой кожи человека. Эти клетки отличаются чрезвычайно светлой цитоплазмой, округлыми или почковидными ядрами и способностью к самостоятельному движению.

Происхождение светлых клеток до сих пор остается загадочным. Массон считал их шванновскими клетками, мигрировавшими в эпидермис в эмбриональном периоде.

По мнению других авторов <sup>(2, 3)</sup>, светлые клетки происходят за счет особой дифференцировки клеток базального слоя. Наконец, было высказано предположение, что светлые клетки эпидермиса являются измененными лимфоцитами <sup>(4)</sup>. Насколько нам известно, в литературе нет данных по развитию «светлых клеток» в эмбриональном периоде.

Имевшийся в нашем распоряжении материал позволил проследить дифференциацию светлых клеток в эпидермисе зародышей человека. Окраска срезов кожи для выявления светлых клеток производилась железным гематоксилином по Гейденгайну, азури-эозином по Нохт—Максимову, азановым методом, по Ван-Гизону, по Романовскому.

Первое появление светлых клеток в эпидермисе человеческих зародышей мы отметили на 5 месяце внутриутробного периода. В это время нахождение светлых клеток ограничивается теми участками эпидермиса, которые покрывают ладони и ступни. В остальных участках кожи светлые клетки появляются только перед рождением. Светлые клетки возникают за счет изменения отдельных клеток базального слоя эпидермиса. По периферии преобразующейся клетки базального слоя появляется ободок совершенно светлой цитоплазмы (рис. 1). Вокруг ядра цитоплазма становится также несколько светлее, хотя и красится интенсивней периферической части. Такое просветление цитоплазмы прогрессирует: ободок светлой, гомогенной цитоплазмы расширяется, а зона более плотной цитоплазмы около ядра сокращается. У наиболее дифференцированных светлых клеток вся цитоплазма оказывается светлой, слабо базофильной и имеет на препаратах пенистую структуру. Особенности окраски цитоплазмы светлых клеток выявляются любым из примененных методов окрашивания.

По мере просветления цитоплазмы увеличивается ее объем. Цитоплазма как бы набухает и покрывает соседние клетки эпидермиса (рис. 2).

Изменение объема цитоплазмы сопровождается изменением формы клеток. Клетки, вначале имевшие цилиндрическую форму, которая свойст-

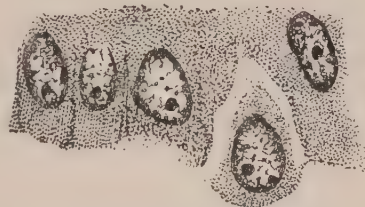


Рис. 1. Дифференцировка светлой клетки из базального слоя эпидермиса новорожденного. Железный гематоксилин. 90×15



венна большинству клеток базального слоя, округляются. Очень часто цитоплазма светлых клеток образует короткие псевдоподии, проникающие между соседними эпидермальными клетками.

Ядра базальных клеток эпидермиса имеют овальную или округлую форму. В них видны 1—3 ядрышка и много довольно крупных зерен хроматина. Располагаются ядра в центре клеток. У тех клеток базального слоя, которые только что начали превращаться в светлые клетки, ядра сохраняют



Рис. 2. Светлые клетки на вершине эпидермального гребешка в эпидермисе новорожденного. Железный гематоксилин. 90×10

свой обычный вид. Но затем, вслед за просветлением цитоплазмы, изменяются и ядра. Форма их иногда становится почкообразной или круглой. Количество хроматина в ядрах несколько уменьшается. Ядро в середине окрашивается слабее, чем по краям, отчего приобретает характерный пучкообразный вид. В дифференцированных светлых клетках ядра располагаются эксцентрично. Митотическое деление светлых клеток не наблюдалось.

Зато амитозы среди них встречаются довольно часто. Иногда наблюдается неравномерная амитотическая перешнуровка ядер, когда одно дочернее ядро оказывается значительно крупнее другого.

Вариационно-статистическое изучение размеров ядер показало, что размеры ядер светлых клеток в точности соответствуют размерам ядер базальных клеток того же участка эпидермиса. Размеры ядер базальных клеток эпидермиса

Таблица 1

Размеры ядер базальных клеток эпидермиса и светлых клеток в коже новорожденных\*

Размер плода в см	Участок кожи	Размер ядер светлых клеток в $\mu^2$	Размер ядер базальных клеток эпидермиса в $\mu^2$
50	Голова	21,81	22,48
52	Грудь	25,40	24,2
48	Голова	26,05	27,2

\* Измерение ядер производилось при помощи планиметра. В каждом случае было измерено не менее 100 ядер.

у разных плодов различаются. Соответственно этому различаются и размеры ядер светлых клеток.

На срезах можно видеть последовательные стадии выскальзывания отдельных светлых клеток из общего эпителиального пласта в сторону дермы (рис. 1 и 2). Такие клетки, лежащие у основания базального слоя эпидермиса, всегда отделены от дермы базальной мембраной. Их ядра длинной осью располагаются параллельно нижней поверхности эпидермиса.

Довольно часто в светлых клетках, опустившихся под базальный слой эпидермиса, отмечаются явления дегенерации. При этом цитоплазма светлых клеток становится резко оксифильной, и в ней появляются крупные



вакуоли (рис. 3). Ядра затем пикнотизируются. Иногда, правда, очень редко, светлые клетки можно видеть в шиповатых слоях эпидермиса. Здесь обычно они отмирают, а в некоторых случаях их ядра делятся amitotom. Amitotическое разделение ядер при этом не сопровождается делением клеточного тела. Образуются двуядерные клетки. Цитоплазма двуядерных клеток, подобно цитоплазме обычных светлых клеток, обладает слабой базофилией и имеет нежно пенистую структуру.

Дифференцирование светлых клеток в разных участках эпидермиса приурочивается к началу развития эпидермальных гребешков. На вершине каждого эпидермального гребешка обязательно находится одна или несколько светлых клеток. Из этого можно заключить, что имеется какая-то функциональная зависимость между дифференцировкой светлых клеток и развитием эпидермальных гребешков.

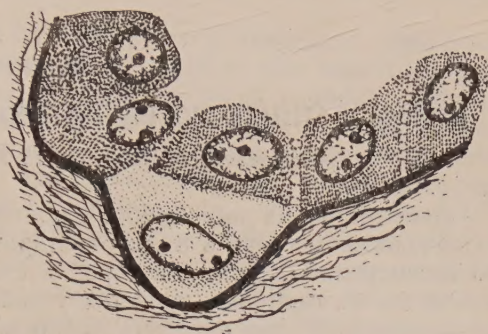


Рис. 3. Дегенерирующая светлая клетка. Окраска по Романовскому. 90×15

Светлые клетки, найденные нами в эпидермисе человеческих плодов, обладают большим морфологическим сходством с так называемыми клетками Педжета. Последние появляются в эпидермисе взрослой кожи, пораженной болезнью Педжета. Сходство особенно заметно между зрелыми светлыми клетками и молодыми клетками Педжета.

Важно, что отмеченная нами связь дифференцировки светлых клеток с развитием эпидермальных гребешков характерна также и для клеток Педжета. В случаях болезни Педжета наблюдается сильное разрастание эпидермальных гребешков в участках пораженной кожи. При этом клетки Педжета преимущественно обнаруживаются в таких удлиненных эпидермальных гребешках<sup>(5)</sup>.

Эти данные позволяют думать, что между светлыми клетками эпидермиса и клетками Педжета существует генетическая связь. Именно, клетки Педжета, возможно, происходят за счет злокачественного перерождения светлых клеток эпидермиса.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Masson, Ann. d'Anat. Path., 3, 417 (1926). <sup>2</sup> H. Montgomery, J. Kerohan, J. Invest. Derm., 3, № 6, 465 (1946). <sup>3</sup> M. H. Ebert, Arch. Derm. and Syph., 3, № 1 (1938). <sup>4</sup> W. Andrew, N. V. Andrew, Anat. Rec., 104, № 2, 217 (1949). <sup>5</sup> G. Miescher, Dermatologica, 108, № 4—6, 309 (1954).



М. Н. ГРУЗОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО РАЗВИТИЮ *HYDRA VULGARIS* (PALL.)

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 23 II 1956)

Объектом наших наблюдений служила *Hydra vulgaris* (Pall.), собранная в Порзоловском озере в 8 км от Старого Петергофа. Интересно отметить, что исследуемая форма, с которой в свое время работал В. М. Исаев <sup>(1)</sup>, отличается от типичных представителей *Hydra vulgaris* (Pall.) своей красной окраской. В ходе изучения эмбрионального развития этой гидры нами обнаружены явления, никем еще не описанные. Некоторые из этих наблюдений мы приводим ниже.

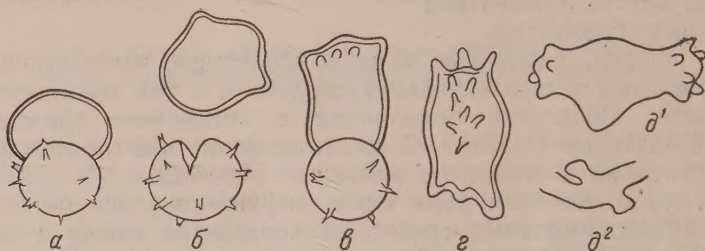


Рис. 1. Вылупление гидр из эмбриотек. а — начало вылупления, б — эмбрион, вывалившийся из эмбриотеки (видны зачатки щупалец), в — начало закладки щупалец, г — эмбрион с aberrантным расположением щупалец, д<sup>1</sup> — двухголовый эмбрион, д<sup>2</sup> — образовавшиеся у него впоследствии два стебелька

Относительно поздних стадий эмбриогенеза, процесса вылупления гидр из яиц и дальнейшего их развития в литературе имеются лишь разрозненные данные. Единственным исключением является работа Мак-Коннелла <sup>(2)</sup>. В 1954 г. нам удалось наблюдать процесс вылупления гидр. В пробе яиц (100—150 шт.), принесенной из природы в лабораторию в середине марта, через два дня, вероятно под воздействием комнатной температуры, у ~50% всех яиц начался процесс вылупления. Сначала эмбриотека разрывалась в виде узкой щели, в  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  длины окружности яйца. Из этой щели начинал выпячиваться розоватый эмбрион, имеющий вид пузыря, сплюсненного с боков в направлении щели (рис. 1, а), который постепенно увеличивался. Получалось впечатление, будто эмбрион выталкивался из эмбриотеки. Вскоре зародыш обладал значительно большим объемом, чем само яйцо. Эти последние наблюдения согласуются с данными Мак-Коннелла <sup>(2)</sup>. В первый момент никаких зачатков щупалец не видно, но по мере выхода эмбриона из теки они начинают закладываться в виде небольших выступов (рис. 1, б, в). На срезах ясно видно, что уже с самых первых стадий развития щупалец стенки последних состоят из эктодермы и энтодермы, а полости их сообщается с полостью зародыша. В двух случаях было прослежено, что видимые зачатки щупалец появились только через 8 час. после начала вылупления. К этому времени форма самих эмбрионов из шаровидной стала несколько вытянутой, боченкообразной (рис. 1, в). При этом нижняя часть их еще продолжала оставаться в эмбриотеке. Как правило, связь абсорбальной части эмбриона с эмбриотекой сохранялась довольно долгое время, иногда



вплоть до образования стебелька с подошвой. В тех случаях, когда щель в теке была крупнее, эмбрион, еще будучи шарообразным, вываливался из нее, и тогда весь дальнейший морфогенез происходил вне эмбриотеки (рис. 1, б). Одновременно на будущем оральном конце закладывалось несколько щупалец, расположенных, как правило, кольцом; но иногда они появлялись не только на самом оральном конце эмбриона, но и несколько ниже его, с боков (рис. 1, г).

Интересно отметить, что в ряде случаев у вылупляющихся эмбрионов образовывалось сразу два головных конца. Насколько нам известно, такое явление еще никем не описывалось. В одном из таких случаев головные концы были направлены в диаметрально противоположные стороны. У одного из них было 6, у другого — 7 щупалец. Приблизительно посередине между головными концами находился еще неокончательно сформированный гастральный отдел, расположенный перпендикулярно к ним (рис. 1, д<sup>1</sup>). Позже на противоположной ему стороне появился небольшой выступ, который впоследствии вытянулся и образовал второй стебелек с подошвой (рис. 1, д<sup>2</sup>). Таким образом, эта гидра имела два головных конца и два стебелька почти одинакового размера, расположенные под прямыми углами друг к другу. Кроме того, среди вылупившихся молодых гидр было обнаружено до 10 особей с различными аномалиями.

Для гистологического изучения процесса вылупления эмбрионов материал фиксировался смесью Буэна или Ценкера с ледяной уксусной кислотой с последующей окраской железным гематоксилином по Гейденгайну, гематоксилином Эрлиха или Бемера с докраской эозином. Для этого исследования мы брали, с одной стороны, эмбрионы с готовой эмбриотекой, зафиксированные осенью через несколько дней после отпадения их от матери. В этих случаях эмбрионы имели вид плотного шарообразного тела внутри теки и представляли комплекс однородных клеток, в котором эктодерму от энтодермы нельзя было отличить (рис. 2, б), хотя на более ранней стадии образования эмбриотеки эктодермальный слой ясно отличался от энтодермальных клеток (рис. 2, а). С другой стороны, исследовались зародыши в эмбриотеке, взятые из природы весной. Они были зафиксированы за 2—3 дня перед вылуплением и отвечали двум последовательным стадиям развития. У одной части этих эмбрионов не было замечено какой-либо дифференцировки на отдельные слои (рис. 2, б). У другой же наблюдалась ясная дифференцировка зародыша, выражавшаяся в том, что в самом наружном слое были расположены крупные, округлые ядра, сгруппированные в несколько рядов (от 3 до 7) и отвечающие, несомненно, ядрам будущей эктодермы гидры, а за ними располагался ряд мелких овальных, и темнее окрашенных ядер. В обоих этих слоях псевдоклетки отсутствовали. Наконец, следовала центральная масса, густо заполненная псевдоклетками, между которыми располагались крупные ядра будущей энтодермы. Все вместе взятое представляло подобие синцития, поскольку границ клеток, как правило, не было видно. (рис. 2, в)

В момент вылупления у эмбриона имеются уже эктодермальный и энтодермальный слои, отделенные друг от друга тонкой базальной мембраной (рис. 2, г). Гастральная полость, наблюдаемая уже на этой стадии, еще не окончательно сформирована. По Брауэру формирование ее начинается с орального конца и продолжается по направлению к аборальному (4). В верхней части эмбриона полость уже хорошо выражена, в нижней же части энтодермальные клетки расположены беспорядочно в виде длинных различной толщины протоплазматических мостиков, тянущихся через всю полость гидры (рис. 2, г). На последнюю картину также не было указаний в литературе. Повидимому, ее следует толковать как результат осмотического всасывания воды, ведущего к разрыхлению энтодермальных клеток, вследствие чего эмбрион разбухает и разрывает оболочки. Подобное объяснение согласуется с предположением Мак-Коннелла (3).

Вышеописанные картины, когда образовавшийся было слой эктодермы



при формировании эмбриотеки становится на более поздних стадиях (в период зимовки яйца) неразличимым как таковой, могут до известной степени служить подтверждением высказанной Б. П. Токиным мысли, что конечные результаты полового размножения гидр, по существу, мало чем отличаются от бесполого размножения гидр из вырезанных из гастрального отдела ку-

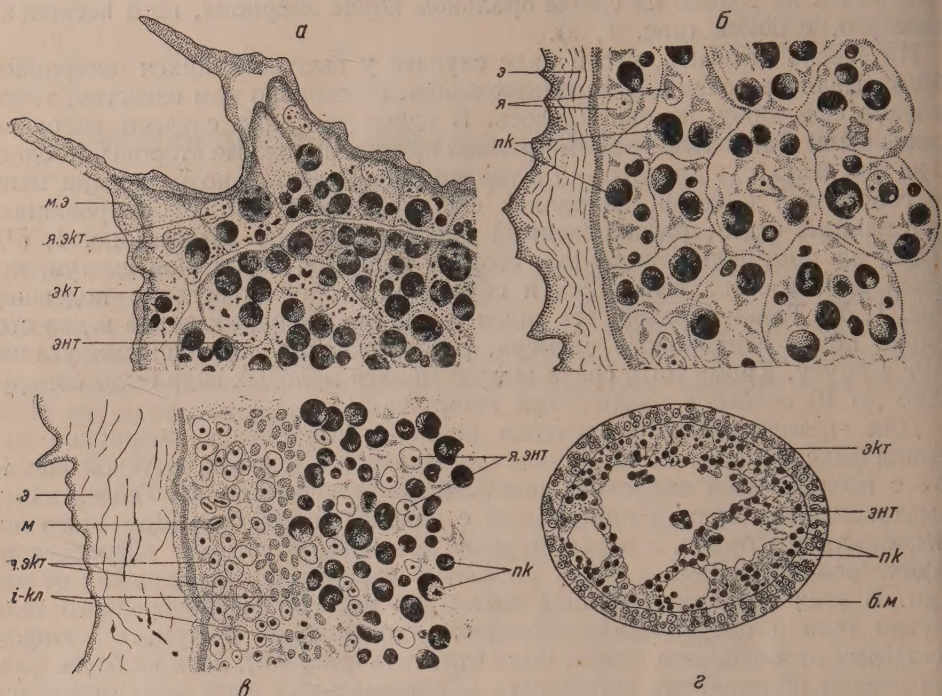


Рис. 2. Гистологическая картина эмбрионов гидр перед вылуплением. а — участок среза через яйцо гидры в момент образования эмбриотеки, б — участок среза через зимующее яйцо гидры, в — участок среза через яйцо гидры за 2—3 дня до вылупления, г — срез через вылупляющийся эмбрион. *пк* — псевдоциты, *я* — ядро, *э* — эмбриотека, *м. э.* — молодая эмбриотека, *я. энд* — ядра энтодермы, *я. экт* — ядра эктодермы, *и-кл.* — и-клетки, *м* — митозы в ядрах, *б. м* — базальная мембрана

сочков. Структура зародыша гидры после начавшейся попытки гастральной ции и, вероятно, в течение всего зимнего периода может быть аналогизирована с соответствующими структурами геммул или соритов у губок <sup>(3)</sup>. Это согласуется также со взглядами П. П. Иванова на половое и бесполое размножение у губок, у которых, как он полагает, наблюдается полная идентичность конечных результатов бесполого и полового онтогенеза, поскольку как геммула, так и яйцо на поздних стадиях развития представляют собой комплекс археоцитов <sup>(5)</sup>.

Далее нас интересовала судьба псевдоцитов у вылупляющихся гидр. Как уже упоминалось, будущая энтодермальная часть гидры у эмбриона в теке перед вылуплением его густо заполнена псевдоцитами (рис. 2, в). У вылупляющегося зародыша последних еще много, но в эктодерме они уже полностью отсутствуют (рис. 2, г). У однодневной гидры псевдоцитов в энтодерме значительно меньше, на поперечном срезе их можно насчитать до 20—30 шт. Одновременно наблюдались различные стадии разрушения псевдоцитов. Энтодерма 5-дневной гидры уже совсем свободна от последних.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
20 II 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Исаев, J. of Genet., 14, № 3 (1924). <sup>2</sup> С. Н. McConnel, Zool. Anz., 123, 161 (1938). <sup>3</sup> Б. П. Токин, Иммуниетт зародышей, 1955. <sup>4</sup> А. Brauer Zs. f. wiss. Zool., 52, 169 (1891). <sup>5</sup> П. П. Иванов, Общая и сравнительная эмбриология, 1937